

# Katalytische Hydrierung von Kohlendioxid an Metall-Träger-Katalysatoren in der Gasphase

vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern

zur Verleihung des akademischen Grades

"Doktor der Naturwissenschaften"

genehmigte

**Dissertation**

**(D 386)**



Vorgelegt von

**Dipl.-Ing. (FH) Christian Wilhelm**

geboren in Speyer

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr.-Ing. S. Ernst

Tag der wissenschaftlichen Aussprache:

19. September 2016

Für Anna und Marie

"So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig, man muß sie für fertig erklären,  
wenn man nach Zeit und Umständen das möglichste getan hat."

Johann Wolfgang von Goethe, 16. März 1787 in Caserta

Dekan: Prof. Dr. C. van Wüllen

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Sitzmann

1. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. S. Ernst

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W.R. Thiel

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 2009 bis September 2016 in der Fachrichtung Technische Chemie im Fachbereich Chemie an der Technischen Universität Kaiserslautern.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. S. Ernst für die Bereitstellung des interessanten und aktuellen Themengebietes, die wohlwollende Förderung meiner Arbeit und die stete Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. W.R. Thiel möchte ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens danken.

Herrn Prof. Dr. H. Sitzmann danke ich für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Kolleginnen und Kollegen aus dem Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern sowie meinen Diplomanden und Forschungspraktikanten für die gute Zusammenarbeit und Hilfsbereitschaft bedanken.

Besonderer Dank gilt Sascha und Florian für den regen Ideenaustausch und die zahlreichen interessanten Gespräche, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Nicht zuletzt möchte ich mich auch bei meiner Frau Anna bedanken, für ihre Geduld und ihre motivierenden Worte. Danke für deine Unterstützung!



## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher noch in ähnlicher Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat. Außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden habe ich keine weiteren akademischen Grade erworben oder versucht zu erwerben.

Kaiserslautern, den 23.08.2016

---

Christian Wilhelm

## Inhalt

1. Einleitung und Aufgabenstellung.....	4
2. Literaturübersicht .....	7
2.1 Kohlendioxidquellen.....	7
2.2 Power-to-Gas .....	8
2.3 Voraussetzungen zum Einspeisen von Gasen in das Erdgasnetz.....	10
2.4 Direkte Hydrierung von Kohlendioxid.....	13
2.4.1 Umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion.....	13
2.4.2 Methanisierungsreaktion.....	20
2.4.3 Fischer-Tropsch-Synthese zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen.....	27
2.4.4 Methanolsynthese.....	35
2.4.5 Zusammenfassung .....	37
3. Experimenteller Teil.....	38
3.1 Herstellung der Katalysatoren.....	38
3.1.1 Herstellung der Trägermaterialien.....	38
3.1.2 Imprägnierung von Trägermaterialien mit Metallsalzen.....	41
3.1.3 Imprägnierung von Trägermaterialien mit kolloidalen Eisenoxidlösungen.....	44
3.1.4 Co-Fällung von ungeträgerten Katalysatoren.....	45
3.1.5 Kalzinierung der Katalysatoren .....	46
3.2 Charakterisierungsmethoden .....	47
3.2.1 Atomabsorptionsspektroskopie .....	47
3.2.2 Stickstoffphysisorption.....	47
3.2.3 Pulver-Röntgendiffraktometrie .....	47

3.2.4	Thermogravimetrische Analyse .....	47
3.2.5	Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie .....	48
3.2.6	Temperaturprogrammierte Reduktion .....	48
3.2.7	Chemisorption von H <sub>2</sub> .....	48
3.3	Katalyseapparatur .....	50
3.4	Durchführung und Auswertung der katalytischen Experimente .....	54
3.4.1	Durchführung der katalytischen Experimente .....	54
3.4.2	Auswertung der katalytischen Experimente .....	54
4.	Einfluss der Aktivkomponente in der direkten CO <sub>2</sub> -Hydrierung .....	59
4.1	Charakterisierung der Katalysatoren .....	59
4.2	Katalytische Eigenschaften .....	64
4.3	Kinetische Untersuchungen .....	80
5.	Modifikation des Trägermaterials .....	91
5.1	Lithiumtitanat als Trägermaterial zur Hydrierung von CO <sub>2</sub> .....	91
5.1.1	Optimierung der Syntheseparameter / Charakterisierung der Trägermaterialien .....	91
5.1.2	Charakterisierung der Katalysatoren .....	94
5.1.3	Katalytische Eigenschaften .....	96
5.2	Titan-Aluminium-Mischoxide .....	99
5.2.1	Charakterisierung von Titan-Aluminium-Mischoxiden als Trägermaterialien .....	99
5.2.2	Charakterisierung der Katalysatoren .....	109
5.2.3	Katalytische Eigenschaften .....	110
5.3	Titanoxid-beschichtetes Aluminiumoxid .....	114
5.3.1	Charakterisierung der Titanoxid-beschichteten γ-Aluminiumoxide .....	115
5.3.2	Charakterisierung der Katalysatoren .....	116

5.3.3 Katalytische Eigenschaften.....	118
6. Modifizierung der Aktivkomponente.....	122
6.1 Nickel-Rhodium-Kontakte.....	122
6.1.1 Charakterisierung der Katalysatoren.....	122
6.1.2 Katalytische Eigenschaften.....	124
6.2 Palladium-, nickel- und magnesiumhaltige Katalysatoren.....	127
6.2.1 Charakterisierung der Katalysatoren.....	128
6.2.2 Katalytische Eigenschaften.....	131
6.3 Eisenhaltige Fischer-Tropsch-Katalysatoren.....	135
6.3.1 Charakterisierung der Katalysatoren.....	135
6.3.2 Katalytische Eigenschaften.....	139
7. Power-to-Gas Brennwertanpassung.....	154
7.1 Charakterisierung der Katalysatoren.....	158
7.2 Katalytische Eigenschaften.....	162
7.3 Ergebnisse der katalytischen Versuche zur Brennwertanpassung von SNG.....	165
8. Zusammenfassung.....	172
9. Literaturverzeichnis.....	178
10. Anhang.....	184
10.1 Abkürzungen.....	184
10.2 Formelzeichen.....	185
10.3 Messdaten für die kinetischen Untersuchungen.....	186

### 1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die negative Wirkung von Kohlendioxid auf das Erdklima ist mittlerweile eine wissenschaftlich viel diskutierte These, welche jedoch noch nicht zweifelsfrei bewiesen werden konnte [1]. So ist es seit einiger Zeit sowohl das politische als auch das wissenschaftliche Bestreben, einen Weg zu finden, den anthropogenen Kohlendioxidausstoß zu verringern [2]. Tatsächlich lässt sich seit Beginn der Industrialisierung ein unnatürlicher Anstieg der Kohlendioxidkonzentration in der Erdatmosphäre beobachten, einhergehend mit einem globalen Anstieg der Erdoberflächentemperatur [1]. Bereits heute wird vielen Naturkatastrophen oder extremen Wetterverhältnissen der Klimawandel zugrunde gelegt. Anhand dieser Erkenntnisse müssen Wege gefunden werden, die Emissionen von Kohlendioxid zu reduzieren. Eine bereits genutzte Möglichkeit ist der Ausbau der erneuerbaren Energien, wie zum Beispiel Solarenergie, Windkraft oder Geothermie [3]. Eine der größten Herausforderungen stellt hierbei die Speicherung der gewonnenen Energie dar, denn die Verfügbarkeit der erneuerbaren Energien ist im Wesentlichen von Tageszeit und Wetter abhängig. Ein weiteres Problem der regenerativen Energien stellt die regionale Verfügbarkeit dar. So ist die Gewinnung von Solarenergie am sinnvollsten in Gegenden mit viel Sonne, wie zum Beispiel in Afrika, die Gewinnung von Windenergie jedoch ist an der Küste am effektivsten. Der Transport von Strom aus diesen Regionen in Regionen mit Energiebedarf stellt hohe Anforderungen an die Strominfrastruktur, welche zurzeit vielerorts noch nicht erfüllt werden. Um diese Probleme bewältigen zu können, stellt das Power-to-Gas-Konzept eine interessante Lösungsmöglichkeit dar. Das Konzept sieht vor, überschüssige Energie mittels Elektrolyse von Wasser in Wasserstoff umzuwandeln. In einem zweiten Schritt wird der Wasserstoff mit Kohlendioxid zu synthetischem Methan umgewandelt. Das auf diese Art und Weise gewonnene Methan wäre klimaneutral und könnte anschließend in das bestehende Erdgasnetz eingespeist und darin transportiert sowie gespeichert werden [4].

Ein weiterer wichtiger Aspekt hinsichtlich der Hydrierung von Kohlendioxid stellt die Verfügbarkeit von fossilen Rohstoffen dar. Die weltweiten Ressourcen an fossilen Rohstoffen sind endlich und werden zunehmend knapper. Sie sind nicht nur ein wichtiger Rohstoff für die Energieerzeugung, sondern auch von enormer Bedeutung für die Petrochemie. Die meisten Basischemikalien werden aus Erdöl, Erdgas oder Kohle hergestellt. So werden durch das Cracken von Naphtha oder Ethan kurzkettige Alkene und Aromaten hergestellt. Diese Komponenten stellen eine wichtige Basis in der Erzeugung unzähliger Produkte der chemischen Industrie dar.

Eine andere Route zur Erzeugung von Basischemikalien und Kraftstoffen führt über das Synthesegas. Dieses wird in der Regel aus Erdgas oder Kohle gewonnen, seltener kommen auch Erdöl oder Biomasse zum Einsatz [5]. Anschließend wird das Synthesegas katalytisch in Wertprodukte umgewandelt. Die beiden bedeutendsten Prozesse stellen hier die Fischer-Tropsch-Synthese zur Erzeugung von Alkanen, Alkenen, Alkoholen, Kraftstoffen und Wachsen, sowie die Methanolsynthese dar [5].

Diese Basischemikalien sind Grundprodukte zur Erzeugung vieler hochwertiger Erzeugnisse wie zum Beispiel Hightech-Polymere, welche aus unserem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken sind. Um auch in Zukunft nicht auf solche Produkte verzichten zu müssen, ist es notwendig, dass alternative Rohstoffquellen gefunden werden. Die stoffliche Nutzung und Integration von Kohlendioxid in die Wertschöpfungskette ist ein möglicher Lösungsansatz auf der Suche nach alternativen Kohlenstoffressourcen und stellt gleichzeitig einen Beitrag zur Reduktion der Kohlendioxidemissionen dar.

Die Hydrierung von Kohlendioxid zur Erzeugung von Synthesegas, synthetischem Erdgas, Methanol und vielen weiteren Kohlenwasserstoffen [6] kann also ein Baustein zur Lösung aller genannten Probleme sein. Es müssen jedoch Katalysatoren entwickelt und optimiert werden, die eine wirtschaftliche Hydrierung von Kohlendioxid zu Wertprodukten ermöglichen. Kohlendioxid ist aufgrund seiner kinetischen Stabilität reaktionsträge, wodurch hohe Aktivierungsenergien benötigt werden, um chemische Reaktionen zu ermöglichen. Dabei stehen die Reaktionskinetik und die Thermodynamik oft in Konkurrenz.

Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung und Charakterisierung von Katalysatoren für die Hydrierung von Kohlendioxid. Die hergestellten Materialien sollen hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften in der Methanisierung von Kohlendioxid und der Fischer-Tropsch-Synthese untersucht werden. Zunächst sollen verschiedene Aktivkomponenten unter einheitlichen Reaktionsbedingungen untersucht werden, um einen direkten Vergleich von Umsätzen und Produktausbeuten zu ermöglichen. Des Weiteren sollen - basierend auf den durchgeführten Experimenten - pseudokinetische Parameter ermittelt werden. Der Schwerpunkt der Untersuchungen soll dabei auf der Modifikation von Trägermaterialien und Aktivkomponenten liegen. Die Erprobung dieser Materialien soll in einer Hochdruck-Strömungsapparatur durchgeführt werden. Von besonderem Interesse sind hierbei der Umsatz von Kohlendioxid und das Produktspektrum in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur, der

Verweilzeit sowie die Stabilität der Katalysatoren über einen definierten Zeitraum. Die Ergebnisse sollen als Grundlage für die Anwendung der untersuchten Katalysatoren beim Power-to-Gas-Konzept mit Brennwertanpassung zur Herstellung eines synthetischen Erdgases verwendet werden.

## 2. Literaturübersicht

Im Folgenden soll ein Überblick über den Stand der Technik sowie die Methoden und Konzepte der direkten Hydrierung von Kohlendioxid gegeben werden. Hierbei sollen mögliche Kohlendioxidquellen, die Problematik der Energiespeicherung regenerativer Energiequellen und das Power-to-Gas-Konzept erläutert werden. Anschließend werden die einzelnen Reaktionen und die hierfür bekannten Katalysatoren sowie Mechanismen genauer diskutiert.

### 2.1 Kohlendioxidquellen

Laut der europäischen Umweltagentur betrug der anthropogene Ausstoß von Kohlendioxid für die 27 EU-Mitgliedsstaaten im Jahr 2010 rund 3890 Mt, der Anteil von Deutschland betrug mit rund 850 Mt Kohlendioxid etwa 21,9 % [7]. Die einzelnen Quellen für Kohlendioxid und ihr Anteil an der Gesamtemission sind in Abbildung 2.1 dargestellt.

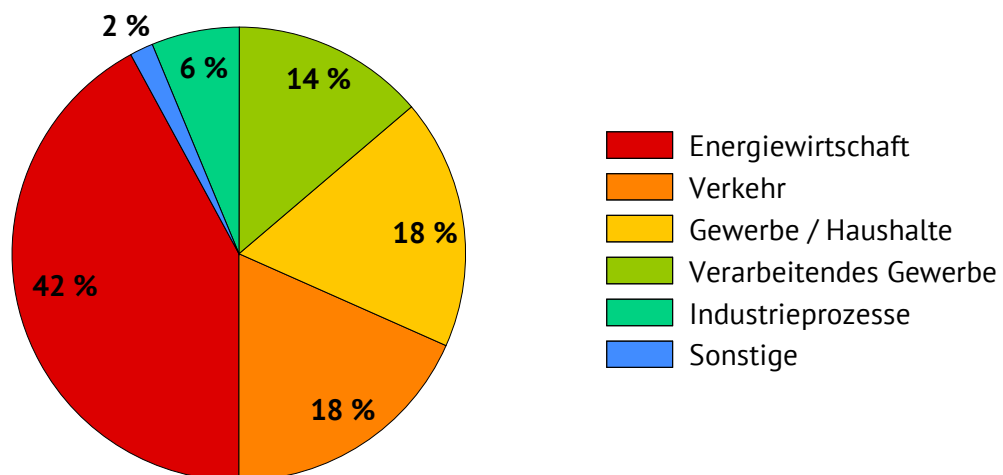


Abbildung 2.1: Anteil am Kohlendioxidausstoß in Deutschland im Jahr 2010 nach Bereichen [7].

An die Kohlendioxid-Stoffströme aus den einzelnen Bereichen werden bestimmte Anforderungen gestellt, um sie für eine stoffliche Nutzung verwenden zu können: Das Kohlendioxid sollte in hoher Reinheit anfallen und muss mit technisch und wirtschaftlich vertretbaren Mitteln gesammelt und transportiert werden können. So sind zum Beispiel derzeit noch keine Vorhaben bekannt, um Kohlendioxidabgase von Kraftfahrzeugen oder Haushalten (Gasheizung) aufzufangen und zu sammeln. Aus diesem Grund kommen im Jahr 2015 nur diejenigen Kohlendioxidquellen infrage, welche sich auch für das „Carbon Capture and Storage“ Konzept (kurz: CCS) eignen. Dazu zählen im Wesentlichen Kraftwerksabgase aus dem



Bereich der Energiewirtschaft und gegebenenfalls auch Abgase aus industriellen Prozessen wie zum Beispiel der Metallverarbeitung oder der Zementherstellung. Somit würden in Deutschland maximal 400 Mt Kohlendioxid pro Jahr (Stand 2010) zur Verfügung stehen, was einem Normgasvolumen von etwa  $203,8 \cdot 10^9 \text{ m}^3$  entspricht.

## 2.2 Power-to-Gas

Das Power-to-Gas-Konzept beinhaltet einen wichtigen Teilschritt auf dem Weg zu einer erfolgreichen Energiewende und soll aus diesem Grund im Folgenden näher betrachtet werden. Die Bundesregierung plant, aus klimapolitischen Gründen den Anteil an regenerativen Energien bis 2020 auf 18 % (Bruttoendenergieverbrauch) bzw. mindestens 35 % (Bruttostromverbrauch) zu erhöhen (Stand 2012) [8]. Um dieses Ziel zu erreichen, setzt die Bundesregierung in ihrem Konzept im Wesentlichen auf Windkraft- und Photovoltaikanlagen. Die Verfügbarkeit von Windkraft- und Sonnenenergie unterliegt starken zeitlichen Schwankungen und regionalen Unterschieden. Um die Abhängigkeit von Tages- und Jahreszeit besser zu verdeutlichen, wurde die Produktion von Wind- und Solarkraft in Abbildung 2.2 für je zwei Winter- und Sommerwochen im Jahr 2013 dargestellt.

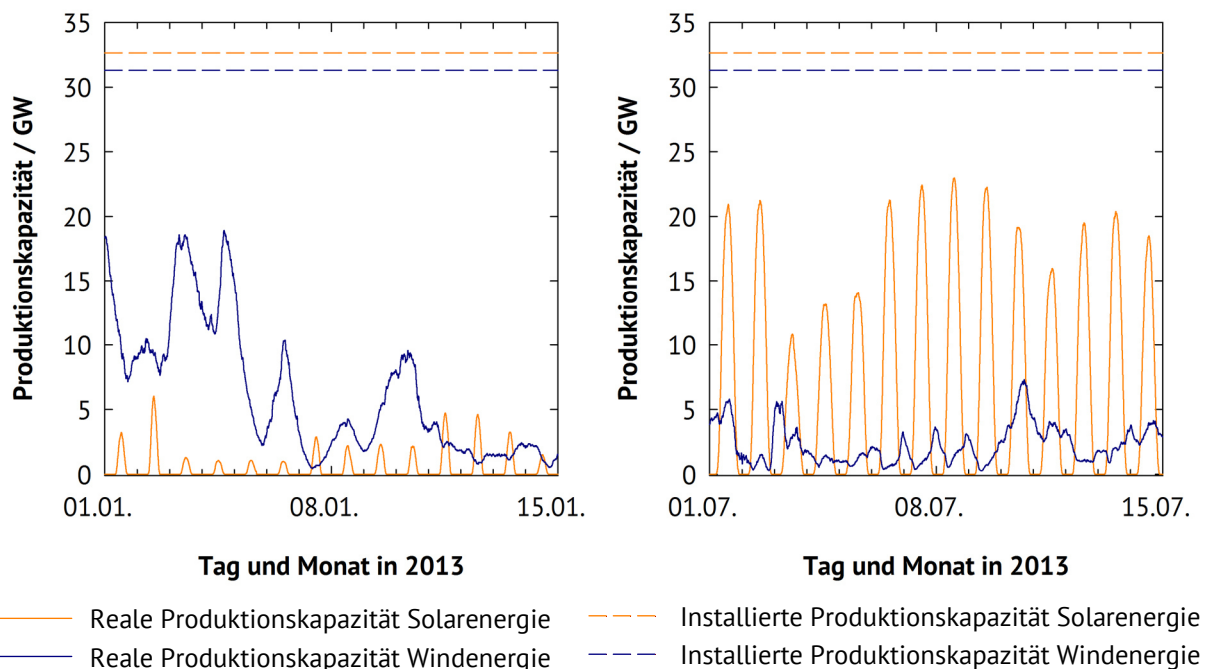


Abbildung 2.2: Tatsächliche und maximale Produktionskapazität von Solarenergie und Windenergie. Viertelstündige Messdaten von EEX Transparency [9,10].

Bereits heute werden Windkraftanlagen in ihrer Leistung gedrosselt, um bei starken Winden

oder niedriger Netzlast die Stabilität des Strom Stromnetzes nicht zu gefährden [11]. So waren im Jahr 2011 in Deutschland von den verfügbaren 57 GW Wind- und Solarleistung nur 0,5 % der Leistung ständig abrufbereit. Bereits heute kann Energie in Form von Pumpspeicherkraftwerken gespeichert werden, jedoch sind deren Kapazitäten recht gering und ein Neubau geografisch beschränkt [8]. Um die Schwankungen in der Energieproduktion aus erneuerbaren Energien auszugleichen, werden entsprechende Konzepte zur Speicherung der Energie benötigt. Das Power-to-Gas-Verfahren bietet die Möglichkeit, überschüssige elektrische Energie in chemische Energie umzuwandeln. Dies geschieht durch elektrolytische Zerlegung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff. Über die Sabatier-Reaktion wird der erhaltene Wasserstoff mit Kohlendioxid in Methan umgewandelt [8]. Durch Kombination mit der Fischer-Tropsch-Synthese kann zusätzlich der Brennwert des synthetischen Erdgases erhöht werden. Als Nebenprodukte fallen Abwärme, Wasser und der zuvor bereits genannte elektrolytisch gewonnene Sauerstoff an. Das so erhaltene synthetische Erdgas kann ohne Beschränkungen in das bestehende Erdgasnetz eingespeist werden [11]. Ein mögliches Verfahrensschema ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

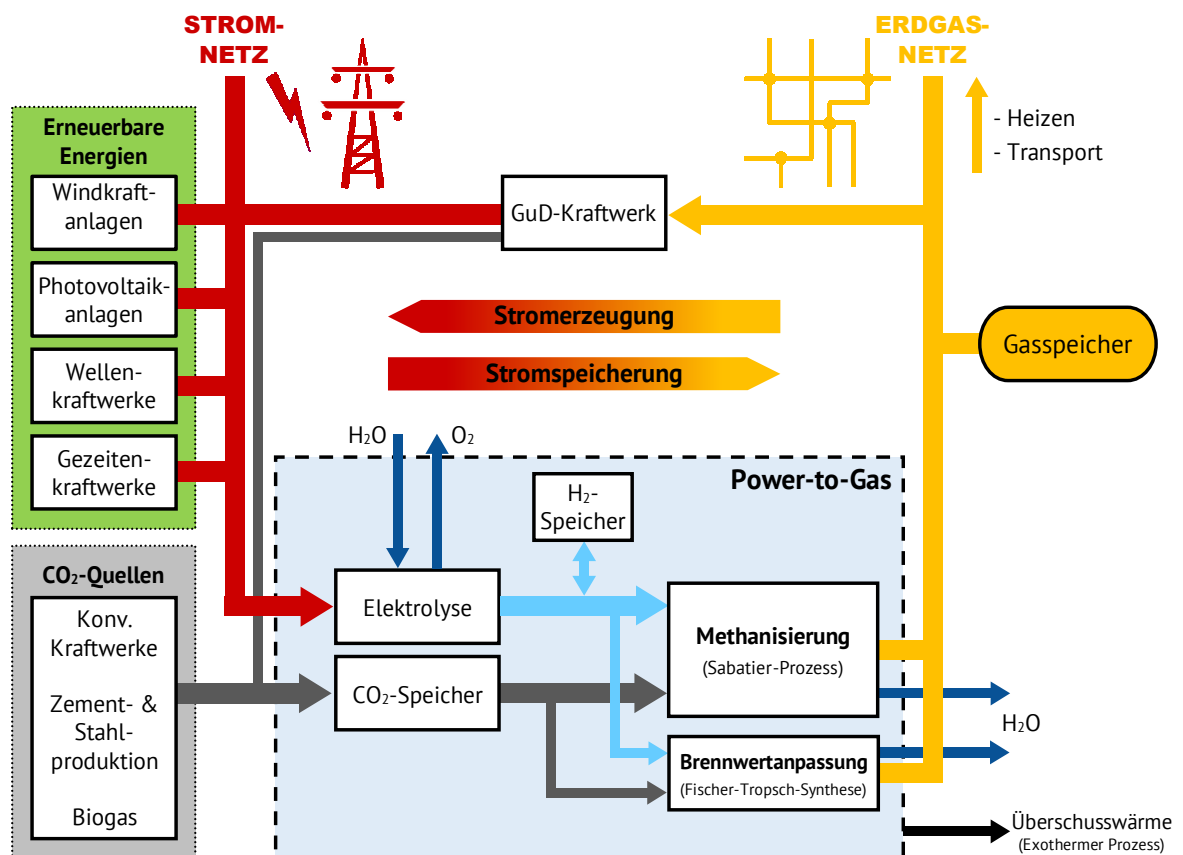


Abbildung 2.3: Verfahrensschema zur Erzeugung von synthetischem Erdgas aus Überschusselektrizität und CO<sub>2</sub>. Angepasste Version von [12].

Die stoffliche Speicherung der Energie nach dem Power-to-Gas-Verfahren beinhaltet eine Kopplung der beiden Hauptenergienetze von Strom und Erdgas und bietet gegenüber der Wasserstoffspeicherung drei wesentliche Vorteile [11]:

- Sie ist Stand der Technik und kann zeitnah umgesetzt werden.
- Die Rückumwandlung von Methan in elektrischen Strom und Wärme basiert auf bestehenden Kraftwerkstechnologien.
- Das erhaltene Methan kann ohne Beschränkungen in das Erdgasnetz eingespeist, dort transportiert und gespeichert werden.

Vor allem der letzte Punkt ist von Bedeutung, denn die Erdgasinfrastruktur in Deutschland steht mit ihrer Speicherkapazität von derzeit etwa 230 TWh (nur unterirdische Speicher, ohne das eigentliche Erdgasnetz) außer Konkurrenz [11] (vgl. Abbildung 2.4). Es muss jedoch auch erwähnt werden, dass der großen Speicherkapazität der Erdgasinfrastruktur niedrige Wirkungsgrade des Power-to-Gas-Verfahrens mit Methanisierung von derzeit etwa 27 bis 37 % entgegenstehen [8,11].

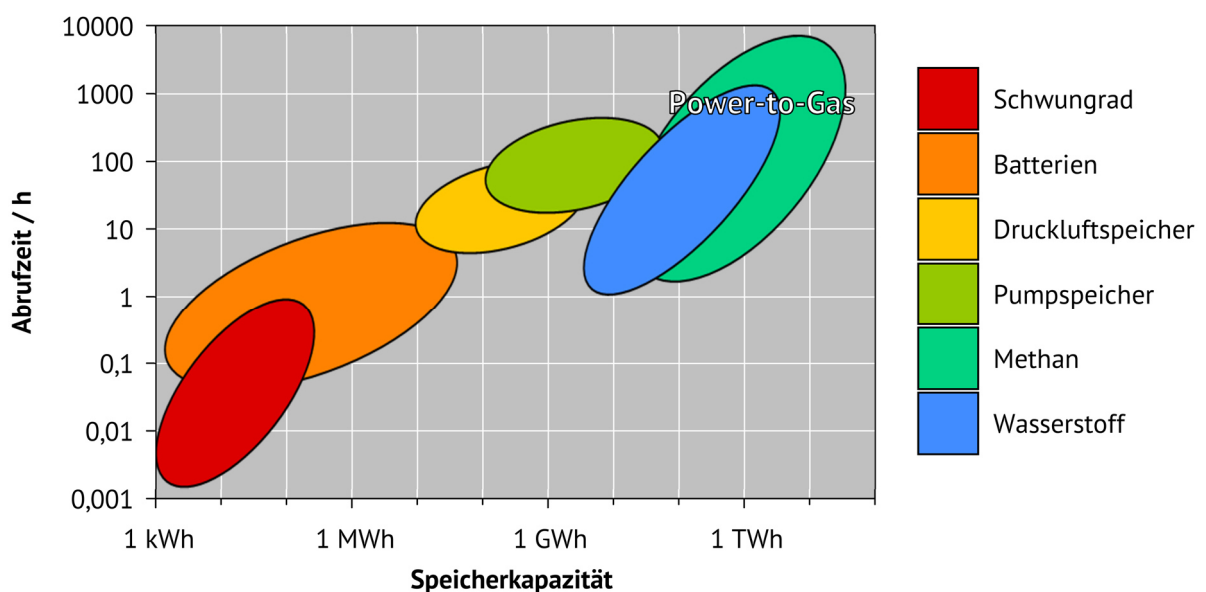


Abbildung 2.4: Energiespeichertechnologien im Vergleich [4].

### 2.3 Voraussetzungen zum Einspeisen von Gasen in das Erdgasnetz

Wenn Gase in das deutsche Erdgasnetz eingespeist, transportiert und gespeichert werden sollen, müssen diese bestimmte Voraussetzungen bezüglich ihrer Beschaffenheit erfüllen. Die Spezifikationen werden vom Deutschen Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. (DVGW) in einem

Arbeitsblatt (Technische Regel DVGW G 260 (A)) festgelegt. Für Gase aus regenerativen Energien gilt zusätzlich das Arbeitsblatt G 262. Die geforderten Voraussetzungen an die Gasbeschaffenheit dienen im Wesentlichen zum Schutz von Mensch, Umwelt sowie der technischen Integrität der Gasanlagen und Gasgeräte. Die Gasbrenner, welche zum Beispiel in Haushalten zum Beheizen eingesetzt werden, sind auf eine bestimmte Gasbeschaffenheit ausgelegt. Sie funktionieren nur innerhalb bestimmter brenntechnischer Parameter zuverlässig und sicher. Die wichtigsten brenntechnischen Kenndaten sind hierbei der Brennwert / Heizwert (früher: oberer Heizwert / unterer Heizwert), die relative Gasdichte und der Wobbe-Index im Normzustand. Während der Brennwert  $H_{S,n}$  eine physikalisch gegebene Kenngröße darstellt, werden die relative Gasdichte  $d_n$  und der Wobbe-Index  $W_{S,n}$  nach Gleichung 2-1 und 2-2 berechnet.

$$d_n = \frac{\rho_{n,\text{Brenngas}}}{\rho_{n,\text{Luft}}} \quad 2-1$$

$$W_{S,n} = \frac{H_{S,n}}{\sqrt{d_n}} \quad 2-2$$

Daneben gibt es noch eine Reihe maximaler Richtwerte für Begleitstoffe, welche im Rahmen dieser Arbeit von Interesse sind. Sie sind zusammen mit den Grenzwerten für Brennwert, relative Gasdichte und Wobbe-Index in Tabelle 2.1 zusammengefasst. In Deutschland werden zwei verschiedene Arten von methanreichen Erdgasen angeboten. Diese sind die Gruppe der L-Gase mit einem niedrigeren Brennwert und die Gruppe der H-Gase mit einem höheren Brennwert [13].

Tabelle 2.1: Grenz- und maximale Richtwerte für Begleitstoffe im einzuspeisenden Erdgas [13].

Parameter	Kurzzeichen	Einheit	Gruppe L-Gas	Gruppe H-Gas
Wobbe-Index	$W_{S,n}$	$\text{kWh} \cdot \text{m}^{-3}$	11,0 – 13,0	13,6 – 15,7
Brennwert	$H_{S,n}$	$\text{kWh} \cdot \text{m}^{-3}$	8,4 – 13,1	
Relative Dichte	$d_n$	-	0,55 – 0,75	
Kohlenwasserstoff-Kondensationspunkt		°C	-2 (für $1 \text{ bar} \leq p \leq 70 \text{ bar}$ )	
Wassergehalt		$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	200 (Betriebsdrücke $\leq 10 \text{ bar}$ ) 50 (Betriebsdrücke $> 10 \text{ bar}$ )	
Kohlendioxidanteil		Vol.-%	5,0	
Wasserstoffanteil		Vol.-%	5,0	

Eine interessante Methode zum Erreichen der Spezifikationen wäre eine Anpassung der brenntechnischen Kennzahlen des Produktgases. Hierzu kombiniert man die Methanisierung von Kohlendioxid mit der Fischer-Tropsch-Synthese mit Kohlendioxid zur Erzeugung von leichten Kohlenwasserstoffen. Leichte Kohlenwasserstoffe besitzen gegenüber Methan höhere Werte für Brennwert, relative Dichte und Wobbe-Index. In Tabelle 2.2 sind brenntechnische Kennzahlen von ausgewählten Erdgassorten und Reinstgasen aufgelistet. Diese Werte wurden im Rahmen dieser Arbeit für weitere Berechnungen herangezogen.

Tabelle 2.2: Brenntechnische Kennzahlen von ausgewählten Erdgassorten und Reinstgasen.

Gas / Stoff	Brennwert / kWh·m <sup>-3</sup>	Relative Dichte / -	Wobbe-Index / kWh·m <sup>-3</sup>
Russ. Erdgas H	11,2 <sup>a</sup>	0,57 <sup>a</sup>	14,8 <sup>a</sup>
Nordsee Erdgas H	11,6 <sup>a</sup>	0,63 <sup>a</sup>	14,7 <sup>a</sup>
Deutschland Erdgas L	9,8 <sup>a</sup>	0,63 <sup>a</sup>	12,4 <sup>a</sup>
Kohlendioxid	0 <sup>b</sup>	1,529 <sup>b</sup>	0 <sup>e</sup>
Kohlenmonoxid	3,51 <sup>b</sup>	0,967 <sup>b</sup>	3,57 <sup>e</sup>
Wasserstoff	3,54 <sup>b</sup>	0,0696 <sup>b</sup>	13,42 <sup>e</sup>
Methan	11,06 <sup>b</sup>	0,555 <sup>b</sup>	14,85 <sup>e</sup>
Ethan	19,54 <sup>b</sup>	1,048 <sup>b</sup>	19,09 <sup>e</sup>
Propan	28,10 <sup>b</sup>	1,555 <sup>b</sup>	22,53 <sup>e</sup>
n-Butan	37,239 <sup>c</sup>	2,095 <sup>c</sup>	25,73 <sup>e</sup>
n-Pentan	46,997 <sup>c</sup>	2,670 <sup>c</sup>	28,76 <sup>e</sup>
Ethen	17,48 <sup>d</sup>	0,889 <sup>d</sup>	18,54 <sup>e</sup>
Propen	25,52 <sup>d</sup>	1,330 <sup>d</sup>	22,13 <sup>e</sup>
Buten	33,68 <sup>d</sup>	2,243 <sup>d</sup>	22,49 <sup>e</sup>

<sup>a</sup> Stoffdaten aus [13],

<sup>b</sup> Stoffdaten aus [14],

<sup>c</sup> Stoffdaten aus [15], Werte für relative Dichte berechnet nach Gleichung 2-1 ( $\rho_{\text{Luft}} = 1,293 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

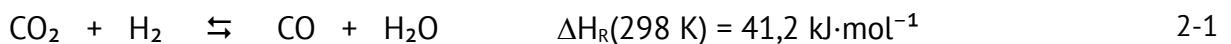
<sup>d</sup> Stoffdaten aus [16], Werte für relative Dichte berechnet nach Gleichung 2-1 ( $\rho_{\text{Luft}} = 1,293 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

<sup>e</sup> Berechnet nach Gleichung 2-2

## 2.4 Direkte Hydrierung von Kohlendioxid

### 2.4.1 Umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion

Die umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion (Reversed Watergas-Shift-Reaction, RWGS) beschreibt die katalytische Umwandlung von Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid nach Reaktionsgleichung 2-1. Sie findet in vielen Prozessen statt, bei denen Kohlendioxid und Wasserstoff im Reaktionsgemisch vorhanden sind [6].



Die Herstellung von Synthesegas nach der oben genannten Reaktionsgleichung bietet einen wesentlichen Vorteil gegenüber den anderen Reaktionen zur Hydrierung von Kohlendioxid. Das Synthesegas kann nach Entfernung des entstandenen Wassers und Einstellung des Verhältnisses von Kohlenmonoxid zu Wasserstoff in bereits bestehende Prozesse und Anlagen zur Umwandlung von konventionellem Synthesegas eingespeist werden.

Aus thermodynamischer Sicht handelt es sich bei der umgekehrten Wassergas-Shift-Reaktion um eine moderat endotherme Reaktion ( $41,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Es werden vergleichsweise hohe Temperaturen benötigt, um adäquate Gleichgewichtsumsätze zu erhalten (vgl. Abbildung 2.5). Die umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion ist eine volumenkonstante Reaktion, somit hat der Reaktionsdruck keinen Einfluss auf den Gleichgewichtsumsatz.

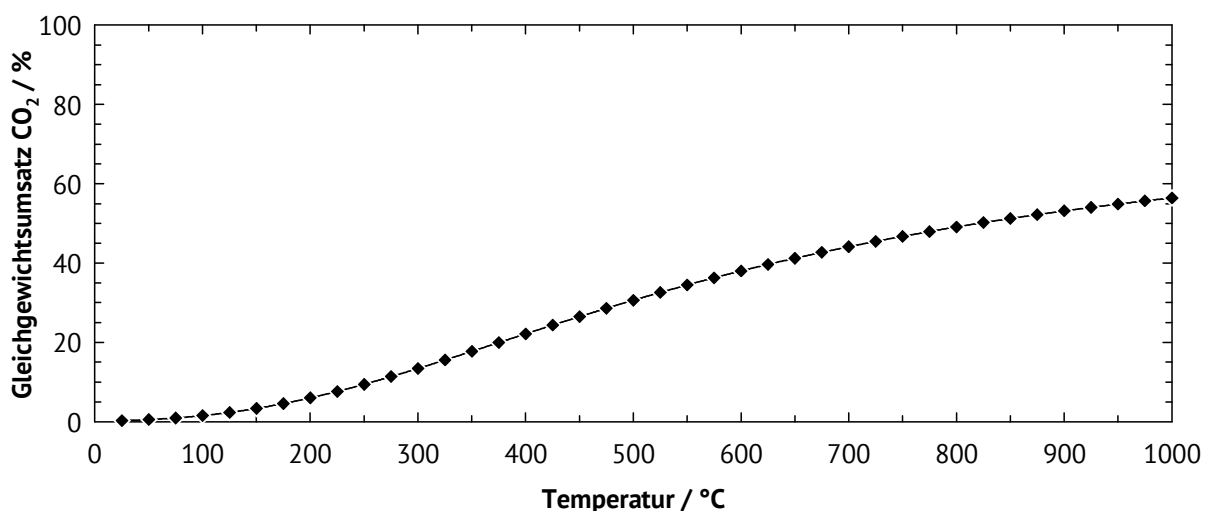


Abbildung 2.5: Gleichgewichtsumsatz von Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid, Ausgangszusammensetzung:  $\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 1 : 1$ .

Im Folgenden sind Informationen aus der Literatur zu Katalysatorsystemen und Mechanismen zusammengefasst. Zur besseren Übersicht sind die Informationen nach der Art der verwendeten Aktivkomponente gegliedert.

### Kupfer

Auf der Suche nach geeigneten Katalysatoren hat man herausgefunden, dass Katalysatoren, die in der Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) aktiv sind, meist ebenso eine Aktivität für die umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion aufweisen. In der Literatur stellen kupferbasierte Katalysatoren die häufigsten untersuchten katalytischen Systeme dar [6].

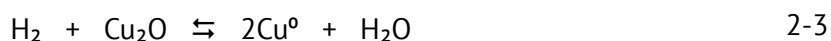
*Stone und Waller* verwendeten für ihre Studien verschiedene Katalysatoren auf der Basis von Kupfer, Zink und Aluminium [17]. Dabei fanden die Autoren heraus, dass die Verwendung von Aluminium die Dispersion von Kupfer im Katalysator erhöht. Es konnte nachgewiesen werden, dass die katalytische Aktivität der Katalysatoren im Wesentlichen von der spezifischen Oberfläche des Kupfers abhängt. Die höchste Aktivität liegt bei einem Verhältnis von Kupfer zu Zinkoxid von 2 vor. Die Autoren gehen anhand ihrer Untersuchungen davon aus, dass Zink zur Stabilisierung der Kupferpartikel dient.

Den Einfluss von Kalium als Promotor untersuchten *Chen et al.* [18]. Sie stellten Katalysatoren mit Kupfer auf Siliziumdioxid her und dotierten diese mit unterschiedlichen Kalium-Mengen. Die beobachtete Steigerung der katalytischen Aktivität beruht auf dem Anstieg der Kohlendioxid-Adsorptionsfähigkeit und der Bildung von neuen katalytisch aktiven Zentren. Letztere werden direkt an der Phasengrenze zwischen Kupfer und Kalium gebildet und ermöglichen die Bildung von adsorbierten Formiat-Spezies ( $\text{HCOO}$ , siehe Abbildung 2.6 (II)).

Kupferbasierte Katalysatoren sind bei den nötigen hohen Reaktionstemperaturen  $> 550\text{ °C}$  nicht stabil und deaktivieren durch Sintern der Aktivkomponente. *Chen et al.* suchten aus diesem Grund in ihrer weiterführenden Studie nach Möglichkeiten zur Stabilisierung der Kupfercluster [19]. Der Verlust der spezifischen Oberfläche des Kupfers und dessen Oxidation sind die Hauptursachen für die Desaktivierung. Durch die Modifizierung des Katalysators mit geringen Mengen an Eisen, konnten die katalytische Aktivität und die Stabilität des Katalysators unter hohen Temperaturen deutlich verbessert werden. Darüber hinaus führt die Zugabe von Eisen zu einer Erhöhung der spezifischen Oberfläche des Kupfers. Die Bildung von kleinen Eisenpartikeln um die Kupfercluster verhindert das Sintern von Kupfer bei hohen Temperaturen.

Bei der Reaktion von Kohlendioxid am Kupfer entsteht Sauerstoff, welcher auf das Eisen durch einen Sauerstofftransfer übertragen wird. Das Kupfer verbleibt hierbei im reduzierten Zustand.

Es wurden verschiedene Reaktionsmechanismen vorgeschlagen, welche immer noch kontrovers diskutiert werden. Bei der Verwendung von kupferbasierten Katalysatorsystemen wurden zwei Reaktionsmechanismen vorgeschlagen: der Redoxmechanismus und die Zersetzung eines Formiat-Übergangszustands. Der Redoxmechanismus der umgekehrten Wassergas-Shift-Reaktion kann nach Reaktionsgleichung 2-2 und 2-3 beschrieben werden.



Kupfer ist vermutlich in der Lage, Kohlendioxid zu dissoziieren. Das entstandene Kohlenmonoxid wird desorbiert und das Kupfer oxidiert. Die Reduktion des entstandenen Kupferoxids stellt hierbei den schnellsten Reaktionsschritt dar. Der Wasserstoff wirkt dabei lediglich als Reduktionsmittel, ohne direkte Teilnahme bei der Bildung von Übergangszuständen während der Reaktion [20–22]. Anhand des zweiten Reaktionsmechanismus wird postuliert, dass die Bildung von Kohlenmonoxid durch die Zersetzung eines Formiat-Übergangszustandes verursacht wird. Hierzu haben *Chen et al.* mehrere Studien durchgeführt [18,23,24]. In ihrer Studie mit dem kaliumdotierten Kupferkatalysator auf Siliziumdioxid haben die Autoren den in Abbildung 2.6 dargestellten Reaktionsmechanismus formuliert. An der Grenzfläche zu Kupfer erzeugen benachbarte Kaliumionen eine positive Ladung an den angrenzenden Kupferatomen. Dieser Effekt an der Grenzfläche bietet zusätzliche aktive Zentren zur Bildung von Formiat-Spezies. Am Kupfer dissoziativ adsorbierte Wasserstoffatome assoziieren mit dem adsorbierten Kohlendioxid und bilden Formiate (I→II). Die entstandenen Formiat-Spezies werden zu adsorbiertem Kohlenmonoxid und Hydroxylgruppen zersetzt (II→III). Mit weiterem Wasserstoff werden die Hydroxylgruppen zu Wasser umgesetzt (III). Anschließend erfolgt die Desorption von Kohlenmonoxid und Wasser. Kalium erhöht die Adsorptionsfähigkeit für Kohlendioxid und fördert die Zersetzung der adsorbierten Formiat-Spezies.



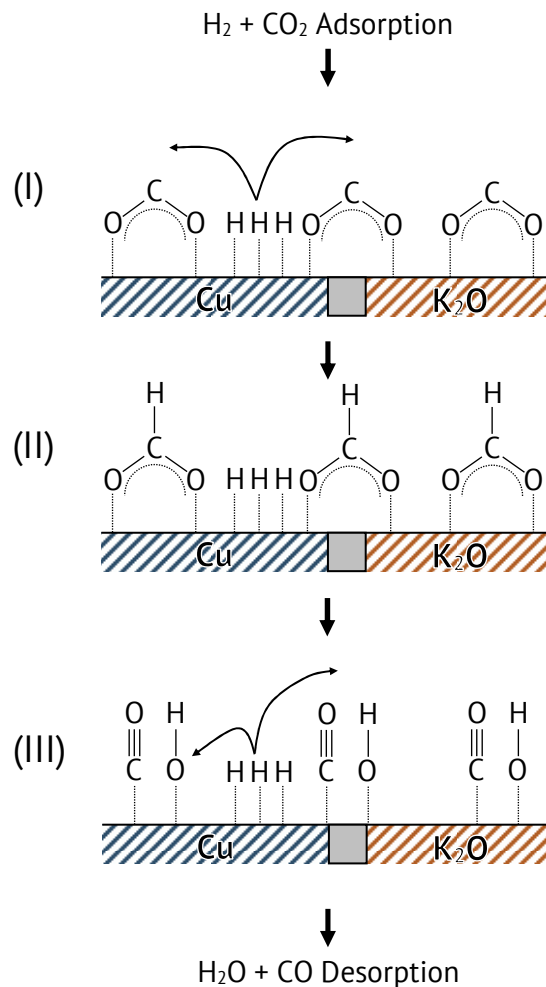


Abbildung 2.6: Mechanismus zur Bildung von Kohlenmonoxid durch die Zersetzung eines Formiat-Übergangszustandes [18].

## Rhodium

Edelmetallhaltige Trägerkatalysatoren besitzen die Fähigkeit, Wasserstoff in hohem Maße zu dissoziieren, was derartige Materialien zu effizienten Katalysatoren für die Hydrierung von Kohlendioxid macht. *Bando et al.* untersuchten die Hydrierung von Kohlendioxid an rhodium-ionengetauschten RhY-Zeolithen, welche mit unterschiedlichen Anteilen an Lithium als Promotor versehen wurden [25]. Bei einem atomaren Verhältnis von Lithium zu Rhodium  $> 10$  wird Kohlenmonoxid zum Hauptprodukt und die Bildung von Methan wird unterdrückt. Zunächst untersuchten die Autoren den Einfluss der Hydrierung von Kohlendioxid auf die Rhodiumcluster. In Zeolith Rh-Y können während der Hydrierung von Kohlendioxid Rh-CO-Spezies gebildet werden. Die Rh-CO Spezies reagieren mit Oberflächenhydroxylgruppen zu atomar verteiltem Rhodium. Dieses wandert auf die äußere Oberfläche des Zeoliths und bildet dort größere

Agglomerate. Die Anwesenheit von Lithium hingegen führt zu einer Stabilisierung der Rhodiumcluster im Zeolith. Eine direkte Verbindung von Lithium und Rhodium wurde nicht gefunden (vgl. Abbildung 2.7). Die Lithiumatome bilden neue aktive Zentren, welche die Adsorption von Kohlendioxid und die Stabilisierung von Kohlenmonoxid-Spezies stark verbessern. Die Hydrierung der Kohlenmonoxid-Spezies zu Methan verläuft vergleichsweise langsamer als die Bildung neuer Kohlenmonoxid-Spezies. Infolge dessen akkumulieren die Kohlenmonoxid-Spezies auf der Katalysatoroberfläche und bilden Kohlenmonoxid-Inseln. Diese verringern die Wasserstoffadsorption und verhindern die Hydrierung innerhalb der Kohlenmonoxid-Inseln. Weiteres Kohlenmonoxid wird durch Hydrierung von Kohlendioxid an der Grenzfläche der Kohlenmonoxid-Inseln gebildet. Mit steigender Menge an Kohlenmonoxid-Spezies wird die Adsorption von Wasserstoff unterbunden, wodurch die Methanisierungsreaktion vollständig unterdrückt wird (vgl. Abbildung 2.8). *Kusama et al.* untersuchten den Einfluss des Metallprecursors auf die katalytische Aktivität des Katalysators [26]. Zu diesem Zweck wurde Siliziumdioxid mit verschiedenen Rhodiumsalzen imprägniert. Hierbei führt die Verwendung von Rhodiumacetat und -nitrat zu Kohlenmonoxid als Hauptprodukt, wohingegen die Verwendung von Rhodiumchlorid hauptsächlich die Bildung von Methan fördert. Untersuchungen zeigten, dass das Verhältnis von Hydroxyl-Spezies zu Rhodiumatomen auf der Siliziumdioxidoberfläche für die Reaktivität verantwortlich ist. Bei einem hohen Verhältnis von Hydroxyl-Spezies zu Rhodiumatomen wird die Bildung von Kohlenmonoxid bevorzugt. Das Verhältnis von Hydroxyl-Spezies zu Rhodiumatomen auf der Siliziumdioxidoberfläche steigt in folgender Reihe: Chlorid < Nitrat < Acetat.

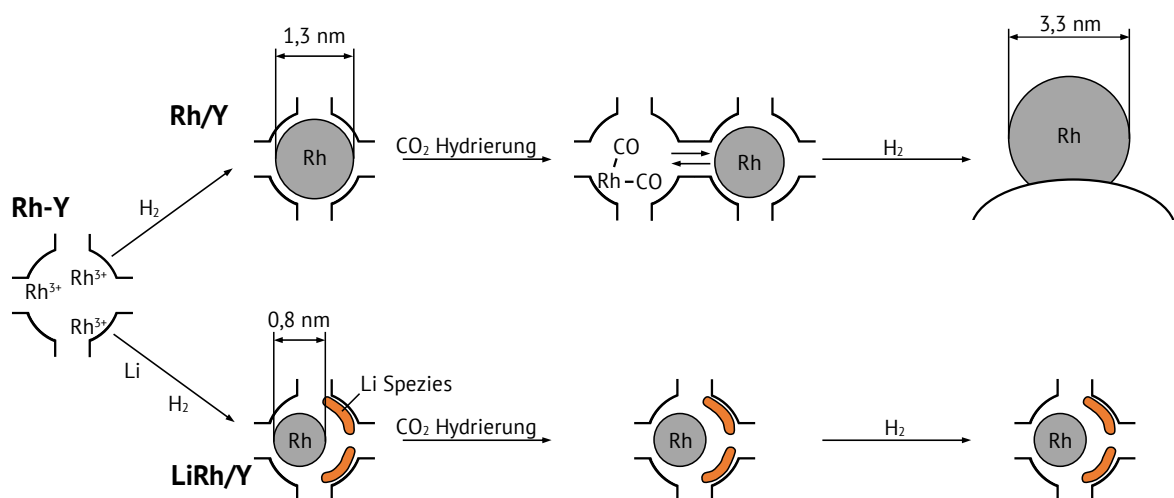


Abbildung 2.7: Einfluss von Lithium auf die Rhodiumcluster in Zeolith Y [25].

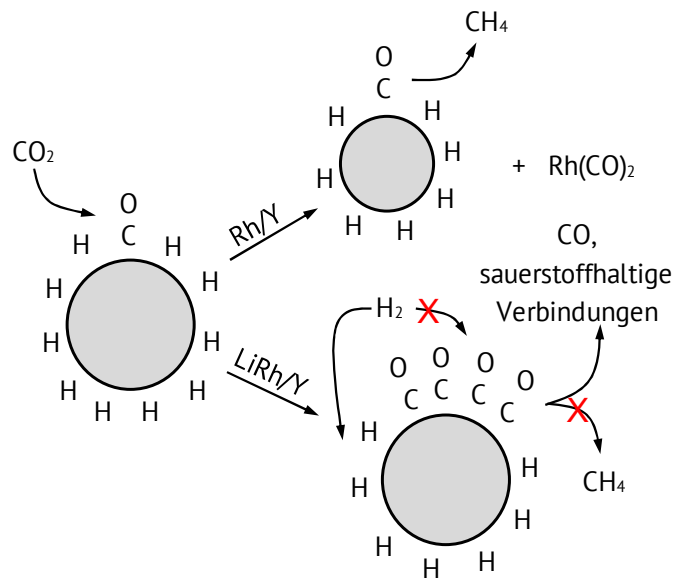


Abbildung 2.8: Akkumulation der Kohlenmonoxid-Spezies [25].

## Platin

*Ferri et al.* untersuchten die umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion an dünnen Filmen aus Platin-Inseln auf Aluminiumoxid [27]. Die Katalysatoren wurden mittels Elektronenstrahl-aufdampfung hergestellt. Anhand ihrer Studien schlugen die Autoren den in Abbildung 2.9 dargestellten Reaktionsmechanismus vor.

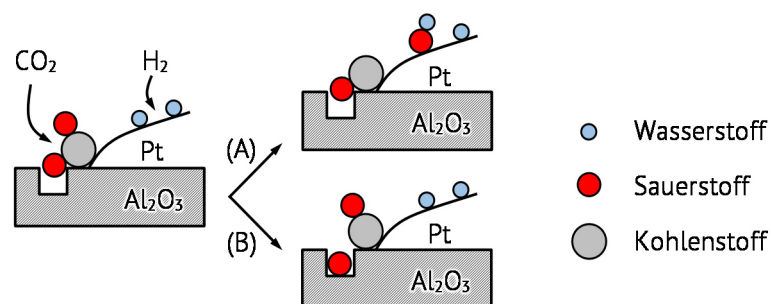


Abbildung 2.9: Mechanismus der  $\text{CO}_2$ -Reduktion an Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  [27].

Die Reaktion zwischen Kohlendioxid und Wasserstoff findet hierbei an der Grenzfläche zwischen dem Aluminiumoxid-Träger und dem Platin statt. Das Kohlendioxid wird an einer Sauerstofffehlstelle des Aluminiumoxids adsorbiert und bildet eine carbonatähnliche Spezies. Zur Bildung von Kohlenmonoxid wird ein Sauerstoff entweder an den dissoziativ chemisorbierten Wasserstoff auf dem Platin abgegeben (A) oder an die Sauerstofffehlstelle im Aluminiumoxid (B).



einem Temperaturbereich von 400 bis 750 °C untersuchten. Alle Katalysatoren mit einem Nickelgehalt größer als 0,5 Gew.-% zeigen eine hohe Ausbeute an Kohlenmonoxid. Die höchste Ausbeute konnte an dem Katalysator mit 2 Gew.-% Nickel beobachtet werden. Bei Katalysatoren mit einem Nickelgehalt größer 2 Gew.-% ist ein sprunghafter Anstieg der Ausbeute an Methan zu beobachten. Die Autoren konnten auf den Katalysatoren drei verschiedene Nickelspezies nachweisen. Sie fanden in der Ceroxidmatrix eingebettete Nickelionen, hochdisperses Nickel und Bulk Nickel. Die aktiven Zentren für die umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion sind hierbei hochdisperses Nickel und Sauerstofffehlstellen, hervorgerufen durch Nickelionen in der Ceroxidmatrix. Die Methanisierung von Kohlendioxid findet hingegen am Bulk Nickel statt.

### 2.4.2 Methanisierungsreaktion

Die Hydrierung von Kohlendioxid zu Methan wird in der Literatur oft auch als Sabatier-Reaktion bezeichnet, benannt nach ihrem Entdecker *Paul Sabatier* [30]. Die Methanisierung kann nach der Reaktionsgleichung 2-4 dargestellt werden.



Bei der Methanisierung von Kohlendioxid handelt es sich um eine stark exotherme Reaktion. Für hohe Kohlendioxid-Umsätze wird daher eine möglichst niedrige Reaktionstemperatur bevorzugt (vgl. Abbildung 2.11).

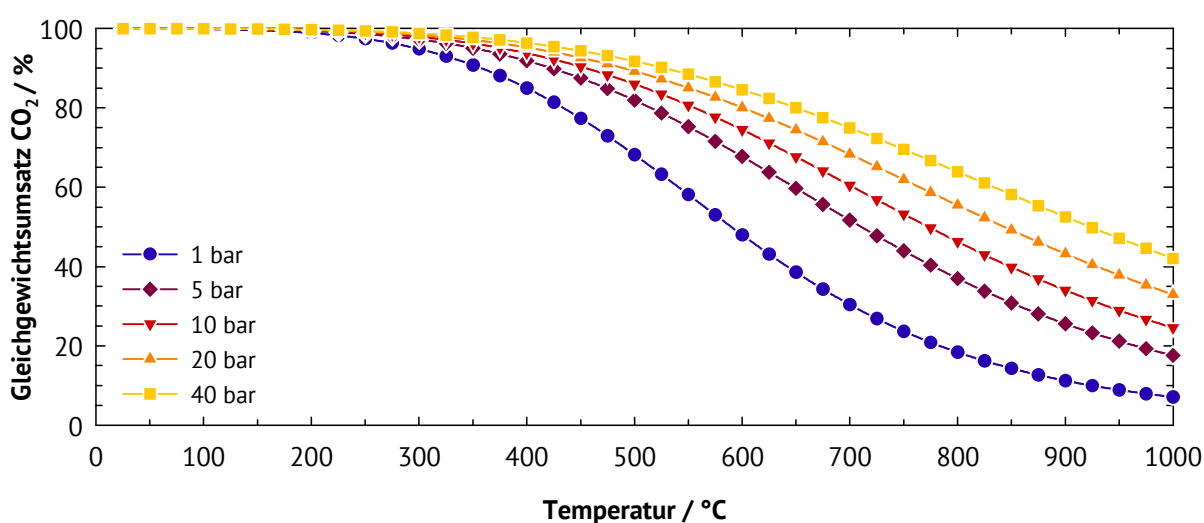


Abbildung 2.11: Gleichgewichtsumsatz von Kohlendioxid zu Methan,  $\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 4 : 1$ .

Die Methanisierungsreaktion ist eine nicht volumenkonstante Reaktion, somit hat der Reaktionsdruck einen signifikanten Einfluss auf den Gleichgewichtsumsatz. Nach Reaktionsgleichung 2-4 führt die Reaktion zu einer Volumenkontraktion, was nach dem Prinzip von Le Châtelier eine Umsatzsteigerung mit zunehmendem Reaktionsdruck zur Folge hat. Die Hydrierung von Kohlendioxid zu Methan wurde an verschiedenen Übergangsmetallen der 8. bis 10. Gruppe untersucht. Die Metalle wurden auf unterschiedliche oxidische Träger aufgebracht, wie zum Beispiel Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ), Titanoxid ( $\text{TiO}_2$ ), Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Zirkonoxid ( $\text{ZrO}_2$ ) oder Ceroxid ( $\text{CeO}_2$ ). Dabei stellen nickel- und rhodiumhaltige Katalysatoren die am meisten untersuchten Katalysatorsysteme dar [6].

### Nickel

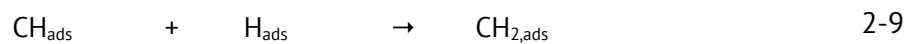
*Chang et al.* untersuchten Nickel auf Kieselgel und auf Reisschalenasche (amorphes Siliziumdioxid) als Träger [31]. Sie fanden heraus, dass die Dispersion von Nickel mit steigendem Nickelgehalt abnimmt. Ein Einfluss der Kalzinier Temperatur und der Kalzinierdauer des Katalysators auf den Umsatz von Kohlendioxid sowie die Selektivität zu Methan konnte nachgewiesen werden. Außerdem hat sich Reisschalenasche als besseres Trägermaterial herausgestellt. In einer nachfolgenden Studie modifizierten *Chang et al.* die Reisschalenasche mit Aluminiumoxid [32]. Sie konnten anhand von TPR-Untersuchungen zwei verschiedene Nickelspezies nachweisen: Nickeloxid ( $\text{NiO}$ ) und eine fein dispergierte, schwer reduzierbare Nickelspinellverbindung ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ). Dies weist auf eine starke Wechselwirkung zwischen dem Aluminiumoxid und Nickel hin. Dabei hängt das Verhältnis der beiden Nickelspezies im Wesentlichen von der Nickelbeladung ab. So konnte Nickeloxid erst ab einer Beladung von 10 Gew.-% nachgewiesen werden. Mit steigendem Nickeloxidanteil wurde eine steigende Ausbeute an Methan beobachtet.

*Du et al.* verwendeten für ihre Studien MCM-41 (mesoporöses Siliziumdioxid mit geordneter Porenstruktur) als Trägermaterial, dabei wurde Nickel bereits durch Zugabe in das Synthesegel in MCM-41 eingebracht [33]. Die Selektivität zu Methan konnte mit steigendem Nickelanteil verbessert werden. Sie betrug bei einer Nickelbeladung von 3 Gew.-% nahezu 100 %. Dies stellt eine deutliche Verbesserung zu Nickel auf Siliziumdioxid dar. *Du et al.* fanden heraus, dass Nickel bei Temperaturen von ca. 700 °C zum großen Teil (72 %) reduziert wurde, wobei die hohe Dispersion erhalten blieb. Die Dispersion von Nickel hat sich während der Katalyse nicht signifikant geändert. Die Autoren begründen dies durch eine Verankerung der Nickelcluster auf

der Oberfläche des Katalysators.

Eine Serie von mono- und bimetallischen Nickel- / Eisenkatalysatoren auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid wurde von *Sehested et al.* untersucht [34]. Hierbei konnte eine signifikante Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der katalytischen Umwandlung von Kohlendioxid zu Methan an den bimetallischen Nickel- / Eisenkatalysatoren beobachtet werden. Das optimale Verhältnis von Nickel zu Eisen liegt hierbei über 1. Bei Temperaturen über 220 °C und einem Nickelgehalt von mehr als 50 % beträgt die Selektivität zu Methan zwischen 95 und 100 %.

Mithilfe der ASED-MO Theorie (atom superposition and electron delocalization-molecular orbital) untersuchten *Choe et al.* die Methanisierung an Ni (111) Oberflächen [35]. Aus den Ergebnissen konnten die einzelnen Reaktionsschritte wie folgt bestimmt werden:



Die Reaktionsschritte laufen im Wesentlichen über zwei Mechanismen: die Bildung von Kohlenstoff (2-5 bis 2-7) und die schrittweise Hydrierung des entstandenen Kohlenstoffs zu Methan (2-8 bis 2-10). Die Bildung des Kohlenstoffs kann auf zwei unterschiedlichen Wegen erfolgen: Zum einen kann Kohlendioxid schrittweise unter Abgabe von Sauerstoff dissoziieren (2-5 und 2-6), zum anderen können zwei adsorbierte Kohlenmonoxid-Spezies zu Kohlenstoff und Kohlendioxid disproportionieren (2-7). Anhand berechneter Aktivierungsenergien der einzelnen Reaktionsschritte schlussfolgern die Autoren, dass die Dissoziation von Kohlenmonoxid den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt.

## Rhodium

In ihrer Studie arbeiteten *Szailer et al.* mit verschiedenen Edelmetallen und Trägermaterialien [36]. Sie ermittelten die Bildungsraten von Methan jeweils an Palladium, Rhodium und Ruthenium auf Titandioxid als Trägermaterial. Dabei fanden sie eine Erhöhung der Bildungsrate

für Methan an den Aktivkomponenten in folgender Reihenfolge: Pd < Ru < Rh. Auf Basis dieser Ergebnisse stellten sie rhodiumhaltige Trägerkatalysatoren her. In der Katalyse wurde an den untersuchten Katalysatoren lediglich Methan gebildet, wobei die Bildungsraten für Methan in der Reihe folgender Trägermaterialien zunehmen: MgO < ZrO<sub>2</sub> < CeO<sub>2</sub> < SiO<sub>2</sub> < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < TiO<sub>2</sub>. *Szailer et al.* untersuchten auch den Einfluss von H<sub>2</sub>S im Eduktgasstrom auf die Aktivität der Katalysatoren. Dabei fanden sie heraus, dass sich geringe Mengen H<sub>2</sub>S (22 ppm) positiv auf die Aktivität der Katalysatoren auswirken.

*Kusama et al.* haben den Einfluss verschiedener Rhodiumsalze auf die katalytischen Eigenschaften eines Katalysators untersucht [26]. Sie brachten durch Kapillarimprägnierung Rhodiumacetat, Rhodiumchlorid und Rhodiumnitrat auf Siliziumdioxid auf. Die Katalysatoren wurden ohne Kalzinierung direkt im Wasserstoffstrom reduziert. Die Autoren beobachteten eine Zunahme der Selektivität zu Methan und eine Abnahme der Selektivität zu Kohlenmonoxid in folgender Reihenfolge: Acetat < Nitrat < Chlorid. Die Art des Metallsalzes beeinflusst dabei die Oberflächenstruktur des Katalysators: Auf der Oberfläche der Katalysatoren konnten unterschiedliche Verhältnisse von Hydroxylgruppen zu Rhodiumpartikeln nachgewiesen werden. Das Verhältnis von Hydroxylgruppen zu Rhodiumpartikeln steigt in folgender Reihenfolge: Chlorid < Nitrat < Acetat. Das Kohlendioxid wird in Form von Kohlenmonoxid und Sauerstoff dissoziativ adsorbiert. Die dabei entstehenden Kohlenmonoxid-gesättigten Rhodium-Spezies reagieren mit den Hydroxylgruppen auf der Oberfläche des Katalysators zu fein verteilten Rhodium-Carbonyl-Clustern. Infolgedessen steht das adsorbierte Kohlenmonoxid für die Methanisierung nicht mehr zur Verfügung und wird in Form von molekularem Kohlenmonoxid vom Katalysator desorbiert.

Nanoporöse Materialien mit einem geordneten Porensystem können ebenfalls als Träger zum Einsatz kommen. *Bando et al.* haben in ihrer Studie den nanoporösen Zeolith Y und als Referenz Siliziumdioxid als Trägermaterial verwendet [37]. Sie haben beide Materialien mit der gleichen Menge Rhodium beladen, wobei sie mit dem Zeolith-basierten Material eine höhere katalytische Aktivität beobachtet haben. Die Selektivität zu Methan betrug an beiden Katalysatoren nahezu 100 %. Durch Zugabe des Alkalimetalls Lithium konnten die Autoren mit steigendem Lithiumgehalt eine Verschiebung der Selektivität zu Kohlenmonoxid und geringen Mengen an Methanol sowie Ethanol beobachten.



## Ruthenium

Der Einsatz von Ceroxid als Promotor für die Methanisierung von Kohlendioxid wurde von *Rynkowski et al.* untersucht [38]. Sie verwendeten Ruthenium als Aktivkomponente auf Aluminiumoxid. Hierbei konnten mit zunehmendem Ceroxidgehalt vergleichbare Umsätze bei niedrigeren Reaktionstemperaturen erreicht werden. Unter höheren Reduktionstemperaturen wird das Ceroxid ( $\text{Ce}^{4+}$ ) partiell reduziert, was zur Ausbildung von Sauerstofffehlstellen führt. Die höheren Reduktionstemperaturen sind nötig, um das partiell reduzierte Ceroxid in Form von Ceraluminat ( $\text{CeAlO}_3$  mit  $\text{Ce}^{3+}$ ) zu stabilisieren und eine Reoxidation zu  $\text{Ce}^{4+}$  zu verhindern. An der Grenzfläche zwischen Ruthenium und den Sauerstofffehlstellen werden somit neue aktive Zentren generiert. Die Autoren gehen davon aus, dass durch die neuen aktiven Zentren die Aktivierung von Kohlendioxid deutlich verbessert wird. Ruthenium wirkt bei der partiellen Reduktion von Ceroxid an der Grenzfläche als Promotor, verbessert allerdings nicht die Reduzierbarkeit von Bulk Ceroxid. Die Anwesenheit von Ceroxid beeinflusst die Größe der Rutheniumpartikel nicht wesentlich.

Den Reaktionsmechanismus der Methanisierung von Kohlendioxid an Ruthenium auf Titandioxid konnten *Marwood et al.* aufklären [39]. Für ihre kinetischen Untersuchungen des Reaktionsmechanismus verwendeten die Autoren die Massenspektroskopie und die FT-IR-Spektroskopie (DRIFTS). Anhand der durchgeführten Experimente wurde folgender Reaktionsmechanismus postuliert (vgl. Abbildung 2.12): Im ersten Schritt wird Kohlendioxid an den Hydroxylgruppen des Trägermaterials unter Ausbildung einer Hydrogencarbonat-Spezies adsorbiert. Wasserstoff wird am Ruthenium dissoziativ adsorbiert. An der Grenzfläche zwischen Titandioxid und Ruthenium reagiert die Hydrogencarbonat-Spezies mit dem Wasserstoff zu einer Formiat-Spezies, das entstandene Wasser wird vom Katalysator desorbiert. Die

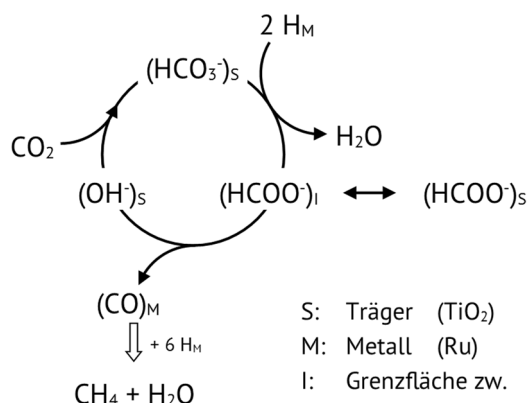


Abbildung 2.12: Katalysezyklus zur Methanisierung von  $\text{CO}_2$  an Ruthenium auf Titandioxid [39].

entstandene Formiat-Spezies kann entweder auf den Träger diffundieren oder sie zerfällt zu Kohlenmonoxid unter Rückbildung der Hydroxylgruppe des Trägermaterials. Das entstandene Kohlenmonoxid verbleibt in adsorbierter Form auf dem Ruthenium, wo es durch weiteren Wasserstoff zu Methan und Wasser reduziert wird.

### Palladium

*Ramaroson et al.* untersuchten den Einfluss des Trägermaterials auf die Methanisierung von Kohlendioxid mit Palladium [40]. Als Trägermaterialien wurden Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Thoriumoxid und Lanthanoxid verwendet. Die katalytischen Experimente wurden unter relativ hohen Drücken (120 bar) durchgeführt. Methan, Methanol und Kohlenmonoxid wurden als Hauptprodukte gefunden, wobei die Selektivität zu den Produkten im Wesentlichen von der Art des verwendeten Trägermaterials abhängt. Acide Trägermaterialien tendieren eher zur Bildung von Methan. Die Selektivität zu Methan steigt in der Reihe folgender Trägermaterialien:  $\text{La}_2\text{O}_3 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{ThO} < \text{SiO}_2$ .

*Park und McFarland* studierten verschiedene Katalysatoren auf der Basis von Palladium und Siliziumdioxid [41]. Sie modifizierten die Katalysatoren mit weiteren Metallen wie Magnesium, Eisen, Nickel und Lithium. Alle untersuchten Katalysatoren weisen eine katalytische Aktivität bei der Hydrierung von Kohlendioxid auf. Als Reaktionsprodukte wurden Kohlenmonoxid und Methan gefunden. Die Modifikation des Katalysators mit unterschiedlichen Metallen hat einen signifikanten Einfluss auf die Aktivität und Selektivität der Katalysatoren. So besitzt der nickelhaltige Palladium-Katalysator gegenüber reinem Palladium oder reinem Nickel auf Siliziumdioxid eine deutlich höhere katalytische Aktivität und Selektivität zu Methan. Der eisenhaltige Katalysator weist die größte Selektivität zu Kohlenmonoxid auf. Während der rein palladiumhaltige Katalysator eine hohe Selektivität zu Kohlenmonoxid aufzeigt, führt die Modifikation mit Lithium zu einer hohen Selektivität zu Methan. Die größte katalytische Aktivität und Selektivität zu Methan wurde an dem magnesiumhaltigen Katalysator beobachtet. Die Autoren konnten mithilfe ihrer Beobachtungen und der Arbeit von *Yoshida et al.* einen Reaktionsmechanismus für den magnesiumhaltigen Katalysator formulieren. *Yoshida et al.* haben die Hydrierung von Calciumcarbonat mit und ohne Palladium in Abhängigkeit der Temperatur untersucht [42]. Die Addition von Palladium führt zu einer signifikanten Änderung der Produktzusammensetzung und der Reaktionskinetik. Die palladiumfreie Hydrierung von Calciumcarbonat führt zu Kohlenmonoxid bei höheren Temperaturen. Wohingegen unter der

Zugabe von Palladium bei deutlich niedrigeren Temperaturen Methan gebildet wird. Für die unkatalysierte Hydrierung wurde ein Mechanismus gefunden, nach dem Calciumcarbonat zuerst zu Calciumoxid und Kohlendioxid zersetzt werden muss. Anschließend reagiert das freigesetzte Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid und Wasser. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird hier die Aktivierung von Wasserstoff genannt. Bei der katalysierten Hydrierung von Calciumcarbonat wird Wasserstoff zunächst am Palladium dissoziativ adsorbiert. Danach findet ein Wasserstofftransfer auf das Calciumcarbonat statt, unter schrittweiser Hydrierung der Carbonat-Spezies zu Methan. Aufgrund dieser Erkenntnisse formulierten *Park und McFarland* einen bifunktionellen Reaktions-mechanismus [41]. Im ersten Schritt wird Kohlendioxid an Magnesiumoxid in Form einer Carbonat-Spezies adsorbiert und stabilisiert. Parallel dazu wird Wasserstoff am Palladium dissoziativ adsorbiert. Anschließend wird die Carbonat-Spezies schrittweise durch Wasserstofftransfer vom Palladium zu Methan hydriert (vgl. Abbildung 2.13).

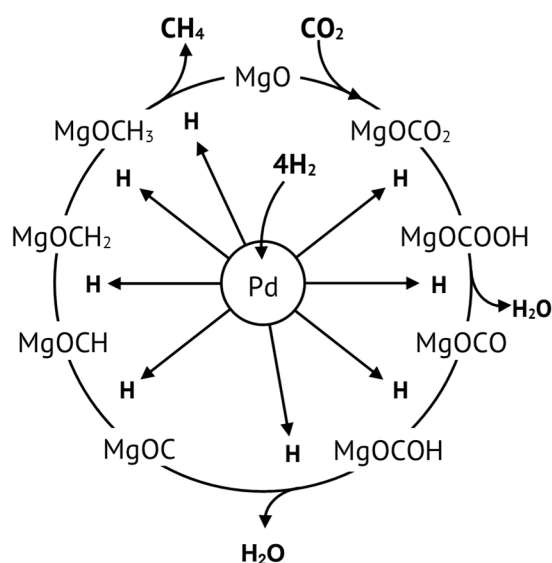


Abbildung 2.13: Bifunktioneller Reaktionsmechanismus zur Methanisierung von Kohlendioxid an Pd-Mg/SiO<sub>2</sub> [41].

### Cobalt

Die Methanisierung von Kohlendioxid an Cobalt stellt eine Besonderheit dar. Cobalt als Aktivkomponente wird in der klassischen Fischer-Tropsch-Synthese zur Hydrierung von Kohlenmonoxid zu langkettigen Paraffinen eingesetzt. Ein ähnliches katalytisches Verhalten bei der Verwendung von Kohlendioxid wäre zu erwarten, wurde jedoch in zahlreichen Studien widerlegt [43–45].

*Riedel et al.* verwendeten für ihre Studien einen Katalysator auf Basis von Cobalt, Manganoxid, Siliziumdioxid und Platin [43]. Während der Katalyse wurde die Kohlenoxidquelle im Reaktoreingangsstrom schrittweise von Kohlenmonoxid auf Kohlendioxid geändert. Mit zunehmendem Kohlendioxidanteil ändert sich die Produktselektivität schrittweise von langkettigen Kohlenwasserstoffen zu Methan.

Ein identisches Verhalten konnten *Yao et al.* mit Cobalt auf Titandioxid beobachten [44]. Bei der Verwendung von reinem Kohlendioxid als Kohlenoxidquelle bestand der Produktgasstrom im Wesentlichen aus Methan und anderen kurzkettigen Paraffinen. Anhand der katalytischen Untersuchungen konnten die Autoren nachweisen, dass Cobalt keine Aktivität für die Wassergas-Shift-Reaktion aufweist. Die Hydrierung von Kohlendioxid verläuft jedoch über die Bildung von Kohlenmonoxid als Zwischenprodukt.

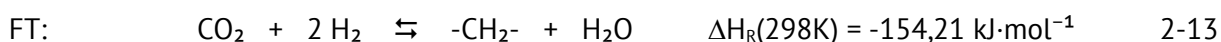
*Visconti et al.* untersuchten das katalytische Verhalten von Cobalt auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid für die Hydrierung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid [45]. Bei der Verwendung der beiden Kohlenstoffoxide in ihrer Reinform besitzt Kohlendioxid eine höhere Reaktivität als Kohlenmonoxid. Die beobachteten Selektivitäten stehen im Einklang mit den Untersuchungen von *Yao et al.* [44]. Für beide Kohlenoxidquellen wurden keine Hinweise auf unterschiedliche Oberflächenspezies gefunden. Die Autoren gehen davon aus, dass während der Hydrierung von Kohlendioxid die langsame Kohlendioxidadsorption zu einem höheren Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff auf dem Katalysator führt. Dieses höhere Verhältnis führt schließlich zu einer steigenden Selektivität zu Methan.

### 2.4.3 Fischer-Tropsch-Synthese zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen

Die Hydrierung von Kohlendioxid zu Kohlenwasserstoffen wird analog zur Hydrierung von Kohlenmonoxid zu Kohlenwasserstoffen Fischer-Tropsch-Synthese genannt. Die Fischer-Tropsch-Synthese mit Kohlendioxid kann allgemein nach Reaktionsgleichung 2-11 beschrieben werden.



Die in Gleichung 2-11 dargestellte Reaktion läuft in zwei Teilschritten mit der Bildung von Kohlenmonoxid als Zwischenprodukt ab. Der eigentlichen Fischer-Tropsch-Reaktion mit Kohlendioxid ist somit die umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion vorgelagert [46,47].



Aus thermodynamischer Sicht handelt es sich bei der Fischer-Tropsch-Synthese um eine stark exotherme Reaktion. Wie in Abbildung 2.14 dargestellt, wird eine möglichst niedrige Reaktionstemperatur bevorzugt, um hohe Gleichgewichtsumsätze zu erreichen. Bei der Fischer-Tropsch-Synthese handelt es sich um eine nicht volumenkonstante Reaktion. Der Reaktionsdruck hat einen signifikanten Einfluss auf den Gleichgewichtsumsatz. Dieser Effekt wirkt sich umso stärker aus, je langkettiger der zu bildende Kohlenwasserstoff ist. Nach Reaktionsgleichung 2-11 führt die Reaktion zu einer Volumenkontraktion, was nach dem Prinzip von Le Châtelier eine Umsatzsteigerung mit zunehmendem Reaktionsdruck zur Folge hat.

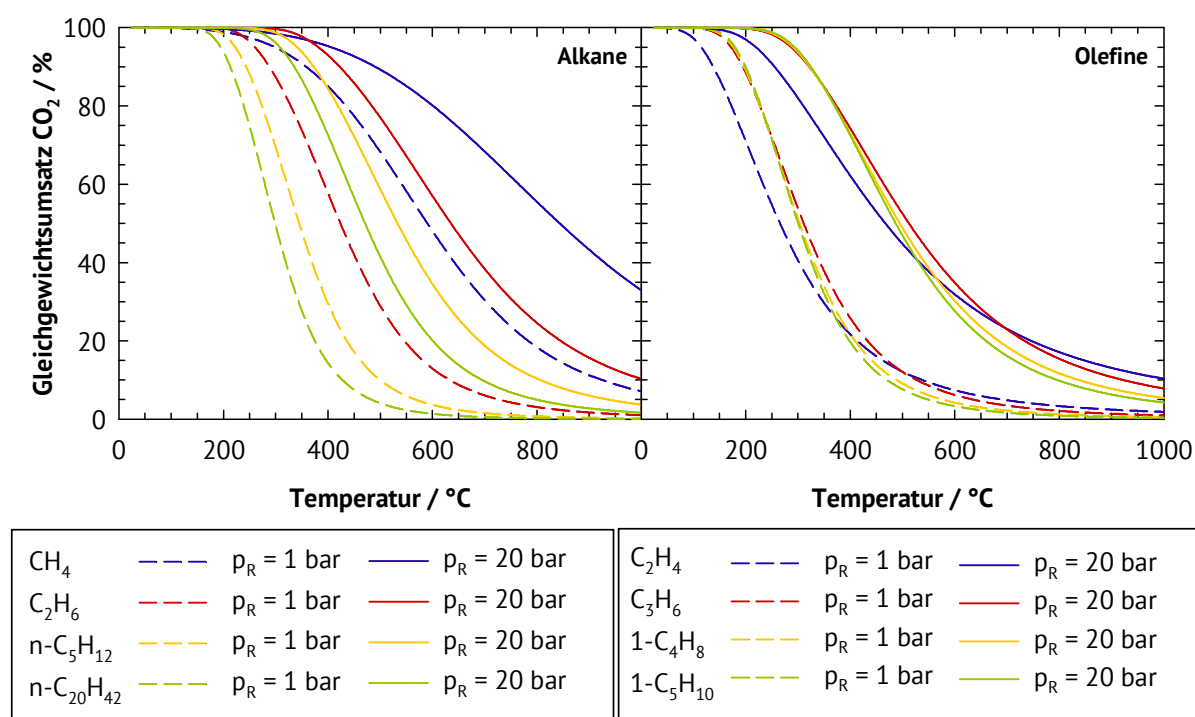


Abbildung 2.14: Gleichgewichtsumsatz von Kohlendioxid in der Fischer-Tropsch-Synthese zu verschiedenen Reaktionsprodukten,  $\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 3 : 1$ .

Mit der klassischen Fischer-Tropsch-Synthese bringt man die vier Aktivkomponenten Eisen, Kobalt, Nickel und Ruthenium in Verbindung. Zu Zeit sind keine weiteren Metalle bekannt, welche in der Lage sind, die Fischer-Tropsch-Synthese zu katalysieren. Ruthenium ist hierbei nur von wissenschaftlichem Interesse, da Ruthenium für großtechnische Anwendungen zu teuer und

zu selten ist. Auch von der Anwendung von Nickel als Aktivkomponente wird im Wesentlichen abgesehen. Nickel bildet während der Fischer-Tropsch-Synthese bevorzugt unerwünschtes Methan und neigt zur Bildung von Nickelcarbonylen, welche über den Produktgasstrom ausgetragen werden [48]. Cobaltbasierte Katalysatoren finden in der klassischen Fischer-Tropsch-Synthese eine breite Anwendung. So lassen sich bei relativ niedrigen Temperaturen zwischen 200 und 280 °C langkettige Paraffine (Wachse) und Dieselmotorkraftstoff herstellen. Wird jedoch das Kohlenmonoxid im Eduktgasstrom vollständig durch Kohlendioxid ersetzt, so fungiert ein cobalthaltiger Katalysator, wie in Kapitel 2.3 näher beschrieben, eher als Methanisierungskatalysator. Auch Mischkatalysatoren aus Cobalt und Eisen zeigen nur eine geringe Selektivität hinsichtlich der gewünschten Kohlenwasserstoffe [49].

*Zhang et al.* beobachteten bei der Umsetzung von Kohlendioxid mit Wasserstoff eine Selektivität zu Methan von etwa 70 mol-% an einem Katalysator mit Cobalt auf Siliziumdioxid [50]. Die Autoren gehen davon aus, dass die Hydrierung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid über unterschiedliche Reaktionswege verläuft. Die Hydrierung von Kohlenmonoxid läuft hierbei hauptsächlich über Reaktionsintermediate wie C-H und O-H ab, die Hydrierung von Kohlendioxid hingegen verläuft über die oberflächengebundenen Intermediate H-C-O und O-H.

Die Unterschiede in der Produktverteilung wurden von *Visconti et al.* in einem Anderson-Schulz-Flory-Diagramm (ASF) visualisiert (vgl. Abbildung 2.15) [45]. In ihren Untersuchungen fanden die Autoren keine unterschiedlichen Oberflächenspezies. Dies bedeutet, dass die

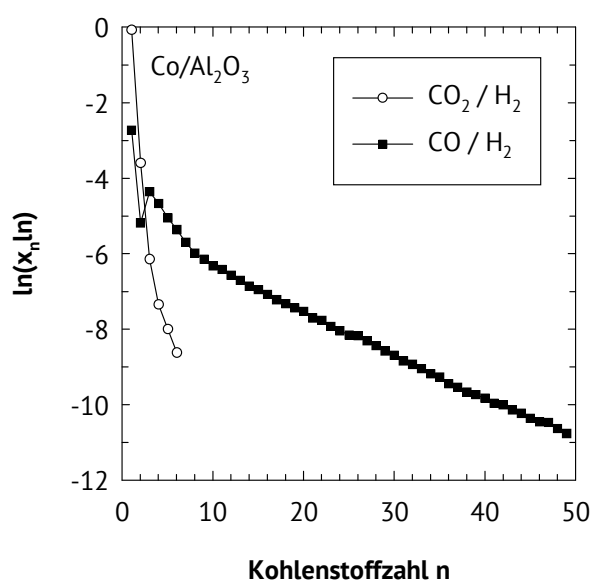


Abbildung 2.15: ASF-Plot der Kohlenwasserstoffselektivität bei der Hydrierung von Kohlendioxid oder Kohlenmonoxid [45].

beobachteten Reaktionsprodukte von einem identischen Reaktionsintermediat abstammen. Die Unterschiede in den Produktverteilungen bei der katalytischen Hydrierung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid erklären die Autoren über die Adsorptionsfähigkeit von Cobalt gegenüber den beiden Gasen. Kohlendioxid wird gegenüber Kohlenmonoxid in deutlich geringerem Maße adsorbiert. Als Folge liegt ein höheres H/C-Verhältnis auf der Katalysatoroberfläche vor. Dies inhibiert das Kettenwachstum und bevorzugt folglich die Methanisierungsreaktion.

## Eisen

Eisenoxide finden bereits seit Jahrzehnten in der klassischen Fischer-Tropsch-Synthese Anwendung. Diese Art von Katalysatoren ist sowohl in der Wassergas-Shift-Reaktion als auch in der umgekehrten Wassergas-Shift-Reaktion aktiv [47,48,51]. Katalysatoren auf Basis von Eisenoxiden können flexibel eingesetzt werden, so reicht das Produktspektrum je nach Verfahrensbedingung von kurzkettigen Olefinen bis hin zu Wachsen [48].

Schulz *et al.* haben die strukturellen Eigenschaften eines Katalysators während der Fischer-Tropsch-Synthese untersucht. Hierfür wurde ein Katalysator auf der Basis von Eisen, Aluminium, Kupfer und Kalium verwendet [51]. Es wurden die Phasenzusammensetzung und die Struktur des Katalysators sowie die Produktgaszusammensetzung in Abhängigkeit von der Laufzeit beobachtet (vgl. Abbildung 2.16). Die Autoren fanden fünf verschiedene "Episoden" in der Fischer-Tropsch-Synthese. In Episode I findet im Wesentlichen die Ausbildung von Eisencarbiden

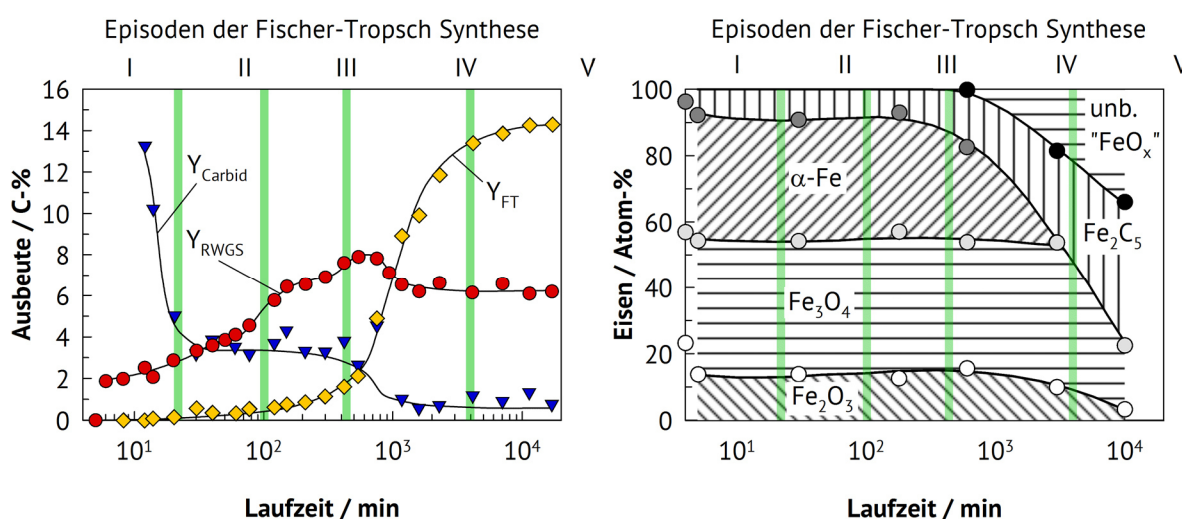


Abbildung 2.16: Produktausbeuten (links) und Zusammensetzung der Eisenphase (rechts) in Abhängigkeit von der Laufzeit während der Fischer-Tropsch-Synthese an einem Fe/Al/Cu/K-Katalysator [51].

und in geringem Maße die Bildung von Kohlenmonoxid statt. In Episode II erreicht die Bildung der Eisencarbide einen pseudo-stationären Zustand, während sich die Aktivität für die umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion weiter erhöht. Erst ab Episode III werden die ersten Fischer-Tropsch-Produkte gebildet, bei weiter steigender Aktivität der umgekehrten Wassergas-Shift-Reaktion. Die vollständige Entfaltung der Fischer-Tropsch-Aktivität erfolgt erst in Episode IV, ehe das katalytische System in Episode V den stationären Zustand erreicht. Im Gegensatz zu Cobalt, Ruthenium oder Nickel ist die metallische Form des Eisens katalytisch nicht aktiv, sondern die *in-situ* entstehenden Eisencarbide aus den Episoden I + II.

Verschiedene Arbeitsgruppen konnten den Mechanismus der Katalysatordeaktivierung aufklären. *Prasad et al.* beobachteten bei einem imprägnierten Katalysator auf Basis von  $\text{FeK}/\text{Al}_2\text{O}_3$  eine Desaktivierung durch schwer reduzierbare Kohlenstoffablagerungen an den aktiven Zentren [52]. Die Autoren untersuchten ebenfalls einen chemisch identischen, durch Cofällung hergestellten Katalysator. An diesem Material konnte eine Desaktivierung durch Anstieg der Kristallitgröße der Aktivkomponente nachgewiesen werden.

*Lee et al.* konnten nachweisen, dass die Position des Katalysators im Festbett einen Einfluss auf die Art der Desaktivierung hat [53]. Am Eingang des Reaktors deaktiviert der Katalysator durch Transformation der Fischer-Tropsch-aktiven Eisencarbitphase ( $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ ) in eine andere Fischer-Tropsch-inaktive Eisencarbitphase ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). In der Nähe des Reaktorausgangs konnten die Autoren eine Desaktivierung des Katalysators durch Bildung von zwei unterschiedlichen Koks-Spezies nachweisen.

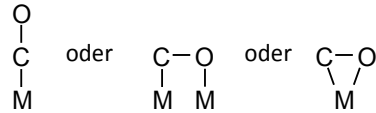
### Fischer-Tropsch-Reaktionsmechanismus

Über die Jahre wurden zahlreiche Mechanismen für die Fischer-Tropsch-Synthese aufgestellt. Der erste Mechanismus wurde von *Franz Fischer* aufgestellt und von *Eric Rideal* verfeinert. Er beinhaltet die Bildung von Oberflächencarbiden. Um die Bildung von Alkoholen und anderen sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen erklären zu können, formulierte *Anderson* einen Mechanismus, der Hydroxylcarbene ( $=\text{CH}(\text{OH})$ ) miteinbezieht. *Pichler und Schulz* postulierten den Einschub von Kohlenmonoxid in die gebildeten Kohlenwasserstoffketten. In den letzten 20 Jahren konnte mit Hilfe von fortschrittlichen Untersuchungsmethoden in der Oberflächenanalytik ein allgemeiner Konsens gefunden werden. Dieser Konsens beinhaltet die Beteiligung von Carben-Spezies ( $=\text{CH}_2$ ) im Kettenwachstum, verbunden mit dem Einbau von

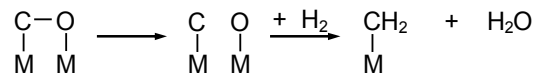
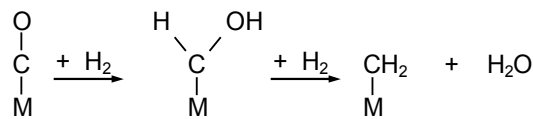


Kohlenmonoxid-Spezies zur Bildung von sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen. Der Mechanismus besteht aus vier Teilschritten, die im Folgenden genauer erläutert werden:

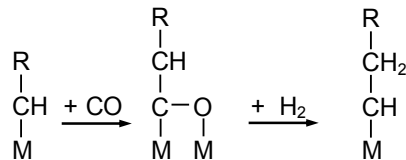
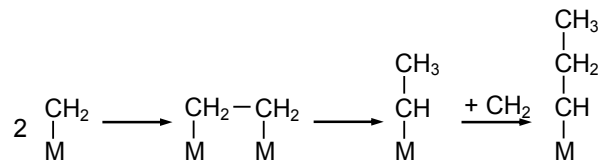
1. Schritt: Chemisorption von Kohlenmonoxid auf der Katalysatoroberfläche.



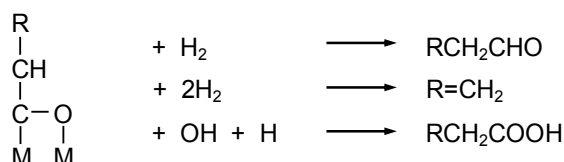
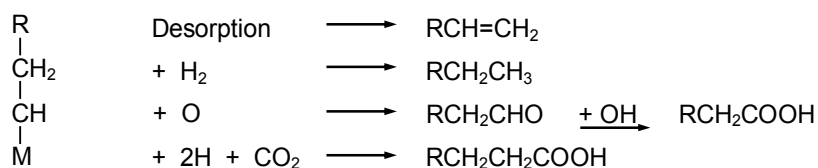
2. Schritt: Bildung von primären Baueinheiten (-CH<sub>2</sub>-).



3. Schritt: Kettenwachstumsreaktion



4. Schritt: Kettenabbruch durch Desorption, Hydrierung und Insertion verschiedener sauerstoffhaltiger Spezies.



Die Oberfläche eines Fischer-Tropsch-Katalysators beinhaltet viele unterschiedliche reaktive Spezies. Eisenbasierte Katalysatoren liegen während der Fischer-Tropsch-Synthese sowohl carbidiert als auch oxidiert vor und beinhalten große Mengen Kohlenstoff, ohne dass die Aktivität negativ beeinflusst wird. Zusätzlich kann die Wassergas-Shift-Reaktion in beide Richtungen ablaufen. Folglich sind aktivierte Spezies wie C, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, OH, O, H, H<sub>2</sub> und andere auf der Oberfläche des Katalysators vorhanden, die alle beim Kettenwachstum oder -abbruch beteiligt sein können [47].

### Promotoren

*Nam et al.* studierten den Einfluss von verschiedenen Alkalimetallen auf die Fischer-Tropsch-Synthese [54]. Hierzu verwendeten die Autoren Zeolith Y in der sauren Form und tauschten Alkalimetalle wie Lithium, Natrium, Kalium und Rubidium ein. Anschließend wurden die Zeolithe mit 17 Gew.-% Eisen imprägniert. Die Kohlendioxid-Aufnahme der Katalysatoren nimmt in der Reihenfolge HY < LiY < NaY < KY < RbY zu. In identischer Reihenfolge kann ein Anstieg der Selektivität zu C<sub>5+</sub>-Kohlenwasserstoffen in der Fischer-Tropsch-Synthese beobachtet werden. Darüber hinaus ist ebenfalls ein signifikanter Anstieg des Verhältnisses von C<sub>2-4</sub>-Olefinen zu C<sub>2-4</sub>-Paraffinen erkennbar. Diese Beobachtungen dienten als Grundlage für weitere Untersuchungen an kaliumdotierten Eisenkatalysatoren, die von *Yan et al.* durchgeführt wurden [55]. Sie konnten eine stetige Zunahme des Verhältnisses von Olefinen zu Paraffinen sowie eine stetige Abnahme der Selektivität zu Methan mit steigendem Kaliumgehalt beobachten. Das optimale Verhältnis von Kalium zu Eisen wurde bei 6 : 100 (bezüglich der Masse) beobachtet. Darüber hinaus nimmt sowohl der Umsatz von Kohlendioxid als auch die Selektivität zu C<sub>5+</sub>-Kohlenwasserstoffen wieder ab. Verbunden ist dies mit einer Zunahme der Selektivität zu

Kohlenmonoxid. Kalium dient nicht nur als elektronischer Promotor, sondern bildet in Verbindung mit Aluminiumoxid auch Kaliumaluminat ( $\text{KAlO}_2$ ) [56,57]. Kaliumaluminat kann in der Gegenwart von Wasserstoff in Kaliumalanat ( $\text{KAlH}_4$ ) und Wasser überführt werden und besitzt somit die Funktion eines reversiblen Wasserstoffreservoirs bei entsprechend hohen Temperaturen. Kalium unterstützt auf diesem Weg die Aktivierung von molekularem Wasserstoff.

Der Einfluss von Mangan als Promotor wird in der Literatur zurzeit noch kontrovers diskutiert. Während über die Zunahme der Selektivität zu leichten Olefinen Einigkeit herrscht, konnten Arbeitsgruppen eine Umsatzsteigerung von Kohlendioxid nachweisen, andere hingegen nicht [56,58–60]. *Abbot et al.* nehmen an, dass Mangan nicht nur als Elektronendonator, sondern auch als struktureller Promotor dient, welcher die Dispersion von Eisen auf dem Aluminiumoxid-Träger erhöht [61]. *Li et al.* haben in ihrer Studie den Einfluss von Mangan auf die katalytischen Eigenschaften von Eisenoxid untersucht [62]. Die Addition von Mangan führt zu einer verbesserten Dispersion von Eisenoxid und verhindert das Wachstum der Kristallite. Des Weiteren wird die Basizität der Katalysatoroberfläche stark erhöht. Eine übermäßige Dotierung des Katalysators mit Mangan hat jedoch negative Auswirkungen auf die katalytischen Eigenschaften und verhindert die Entstehung der gewünschten Kohlenwasserstoffe.

Zink wirkt in seinen Eigenschaften als Promotor ähnlich wie Mangan. *Nam et al.* konnten einen höheren Umsatz von Kohlendioxid bei der Verwendung von Zink als Promotor nachweisen [59]. Die Selektivität zu leichten  $\text{C}_{2-4}$ -Olefinen ist im Vergleich zu Mangan als Promotor ungewöhnlich hoch. Bei einem atomaren Verhältnis von  $\text{Fe} : \text{Zn} = 9 : 1$  wurde der größte Umsatz von Kohlendioxid und die höchste Selektivität zu den leichten Olefinen gefunden. Durch weitere Zugabe von Zink wurde eine kontinuierliche Abnahme des Umsatzes und der Selektivität zu den leichten Olefinen beobachtet. Auch Zink erhöht die Basizität der Oberfläche des Katalysators, wodurch die Adsorption von Kohlendioxid erhöht wird.

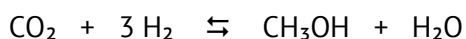
Das Einbringen von Kupfer in einen eisenbasierten Katalysator verbessert dessen Reduzierbarkeit, was zu einer Zunahme des Umsatzes von Kohlendioxid führt. Des Weiteren fördert Kupfer die dissoziative Wasserstoffadsorption und erhöht somit die Wasserstoffkonzentration auf der Katalysatoroberfläche. Die erhöhte Wasserstoffkonzentration führt zu einer erhöhten Bildung von Methan. Dieser Effekt kann durch die Addition von Kalium umgekehrt werden, da dessen Promotoreigenschaften stärker sind und die Selektivität zu Methan stark herabgesetzt wird [60].

Diverse Studien belegen, dass die Wahl des Trägermaterials einen entscheidenden Einfluss auf die katalytische Performance eines eisenhaltigen Fischer-Tropsch-Katalysators hat. Dies liegt an der Wechselwirkung zwischen der Aktivkomponente Eisen und dem Trägermaterial [43,63,64]. *Jun et al.* haben je 20 Gew.-% Eisen auf Siliziumdioxid, Aluminiumoxid und Titandioxid aufgebracht, um den Einfluss des Trägermaterials untersuchen zu können [64]. Während Siliziumdioxid eine hohe Selektivität zu Kohlenmonoxid aufweist, zeigen Aluminiumoxid und Titandioxid hohe Selektivitäten zu Kohlenwasserstoffen. Titandioxid bietet hierbei den größten Umsatz und ein höheres Verhältnis von Olefinen zu Paraffinen. Eine Dotierung der Katalysatoren mit Kalium führt zu einer drastischen Änderung der katalytischen Eigenschaften, wobei Titandioxid die schlechteste katalytische Aktivität zeigt und Aluminiumoxid die beste. Grund hierfür könnte die von *Dorner et al.* beschriebene Bildung von Kaliumaluminat und dessen Umwandlung zu Kaliumalanat sein, welches neue aktive Zentren generiert und als reversibler Wasserstoffspeicher dient [56]. Eine andere Studie wurde von *Suo et al.* durchgeführt [63]. Die Autoren untersuchten 5 Gew.-% Eisen auf Aluminiumoxid, Titandioxid und Zirkoniumoxid ohne weitere Promotoren. Die Aktivität der Katalysatoren nimmt in Bezug auf den Umsatz von Kohlendioxid und die Selektivität zu den gebildeten Kohlenwasserstoffen in folgender Reihenfolge der Trägermaterialien zu:  $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{ZrO}_2 < \text{TiO}_2$ . In identischer Reihenfolge nimmt die Selektivität zu Kohlenmonoxid ab, wobei an Zirkoniumoxid das höchste Verhältnis von Olefinen zu Paraffinen beobachtet wird. Die katalytische Aktivität der Katalysatoren hängt dabei nur in geringem Maß von der spezifischen Oberfläche des Trägermaterials ab.

### 2.4.4 Methanolsynthese

Die Synthese von Methanol durch Hydrierung von Kohlendioxid ist kein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit. Da sie jedoch je nach Reaktionsbedingungen und Katalysator parallel stattfinden kann, soll sie im Folgenden kurz beschrieben werden.

Die klassische Synthese von Methanol aus Kohlenmonoxid ist ähnlich wie die Fischer-Tropsch-Synthese seit Jahrzehnten bekannt und wird kommerziell genutzt. Bereits 1923 hat der erste kommerzielle Prozess in der BASF die Produktion aufgenommen. In den 60er Jahren wurden verbesserte Katalysatoren auf der Basis von Kupfer entwickelt, welche noch heute eingesetzt werden. Aus diesem Grund stellen kupferbasierte Katalysatoren die am häufigsten untersuchten Katalysatorsysteme für die Methanolsynthese mit Kohlendioxid dar [65].



$$\Delta H_{\text{R}}(298\text{K}) = -49,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

2-14

Aus thermodynamischer Sicht handelt es sich bei der Methanolsynthese (siehe Reaktionsgleichung 2-14) um eine moderat exotherme Reaktion. Wie aus Abbildung 2.17 hervorgeht, ist die Lage des chemischen Gleichgewichtes ungünstig; aus kinetischer Sicht sind höhere Temperaturen zu bevorzugen. Daraus folgt im Zusammenhang mit Abbildung 2.17, dass hohe Reaktionsdrücke zur Steigerung des Umsatzes notwendig sind. Als Nebenprodukte werden in der Regel Kohlenmonoxid und geringe Mengen an höheren Alkohole gebildet [66].

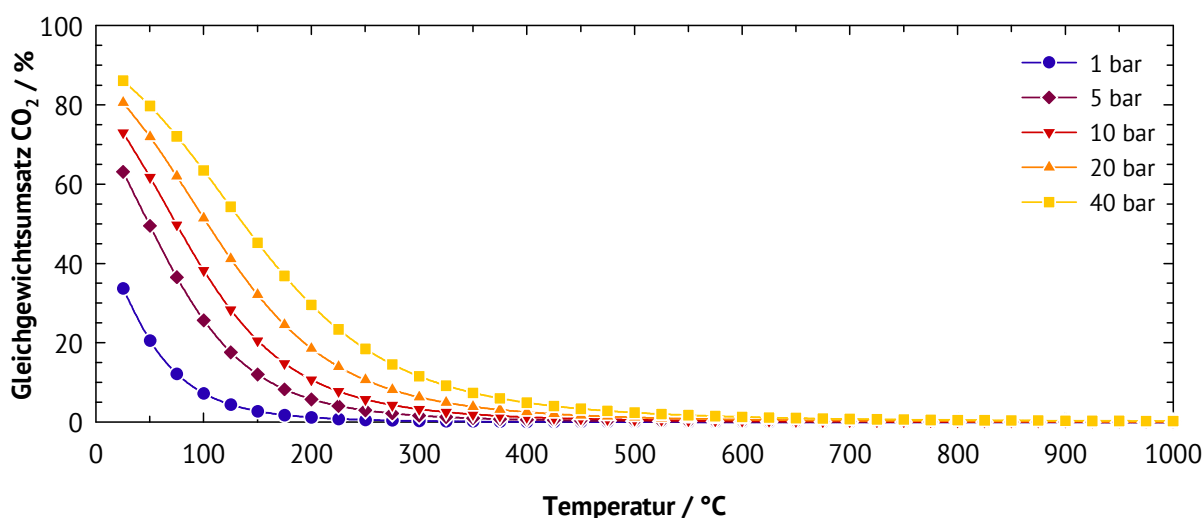


Abbildung 2.17: Gleichgewichtsumsatz von Kohlendioxid zu Methanol,  $\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 3 : 1$ .

Wie bereits erwähnt, wird Kupfer als Aktivkomponente im Katalysator verwendet. Häufig werden Elemente wie Zink, Zirkonium, Gallium, Bor, Chrom, Silizium, Aluminium, Titan, Cer und Vanadium als Promotoren beigelegt [67–71]. Das verwendete Trägermaterial nimmt nicht nur Einfluss auf die Bildung und die Stabilität der katalytisch aktiven Phase, sondern fördert auch die Interaktionen zwischen der Aktivkomponente und den Promotoren. Darüber hinaus kann durch den Einsatz von Promotoren die Basizität oder Acidität der Katalysatoren beeinflusst werden. Ein kupferbasierter Katalysator kann durch Sintern der Aktivkomponente oder Vergiftung mittels Schwefel oder Chlor deaktivieren [72].

Im Allgemeinen findet die Synthese von Methanol an der Grenzfläche zwischen Kupfer und einem Metalloxid statt, wobei das Kohlendioxid am reinen Trägermaterial adsorbiert und der Wasserstoff am Kupfer dissoziativ adsorbiert wird [73,74]. Für die eigentliche Reaktion der beiden Reaktionspartner Kohlendioxid und Wasserstoff werden in der Literatur zwei

Reaktionswege diskutiert. Im ersten Reaktionsweg wird die Bildung von Methanol über einen Formiat-Übergangszustand diskutiert, wobei die Bildung von Kohlenmonoxid als Nebenprodukt durch Zersetzung von Methanol erklärt wird. Im zweiten Reaktionsweg wird zunächst die Bildung von Kohlenmonoxid mithilfe der umgekehrten Wassergas-Shift-Reaktion angenommen, mit anschließender Umsetzung des Kohlenmonoxids zu Methanol [75,76].

### 2.4.5 Zusammenfassung

Die Hydrierung von Kohlendioxid zu verschiedenen Produkten hängt maßgeblich von den verwendeten Reaktionsbedingungen und Katalysatoren ab. So sind, abgesehen von der umgekehrten Wassergas-Shift-Reaktion, hohe Reaktionsdrücke und moderate Reaktionstemperaturen erforderlich. Als Aktivkomponenten kommen zahlreiche Elemente der 8. bis 11. Gruppe infrage, die wichtigsten sind: Co, Cu, Fe, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru. Hierbei kann die Wahl der Aktivkomponente das Produktspektrum wesentlich beeinflussen. Auch die Wahl des Trägermaterials kann einen entscheidenden Einfluss auf die katalytische Aktivität des Katalysators haben. Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial und dessen partielle Reduktion sowie Bildung neuer aktiver Spezies durch Infiltration des Trägermaterials mit der Aktivkomponente können hier besondere Effekte hervorrufen. Offenbar ist in den meisten Fällen die Hydrierung von Kohlendioxid an der Phasengrenze zwischen der Aktivkomponente und dem Trägermaterial lokalisiert. Der Nachteil vieler Studien ist die fehlende direkte Vergleichbarkeit der Resultate. Dies liegt im Wesentlichen daran, dass in der Regel nur eine kleine Anzahl an Aktivkomponenten oder Trägermaterialien von einer Gruppe untersucht wird. Problematisch hierbei sind die häufig nicht vergleichbaren Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Druck, Verweilzeit,  $H_2/CO_2$ -Verhältnis, welche einen direkten Vergleich unmöglich machen. Oftmals werden nur der Mechanismus oder die adsorbierten Oberflächenspezies untersucht, wodurch die Reaktionsbedingungen häufig nicht praxisnah gewählt werden. Dies ist eine wesentliche Motivation, im Rahmen dieser Arbeit unterschiedliche Aktivkomponenten unter gleichbleibenden, praxisnahen Bedingungen zu untersuchen.

### 3. Experimenteller Teil

#### 3.1 Herstellung der Katalysatoren

##### 3.1.1 Herstellung der Trägermaterialien

##### Synthese von Lithiumtitanat ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )

Die Synthesevorschrift von Lithiumtitanat basiert auf der Arbeit von *Chen et al.* [77]. Zu einer wässrigen Lithiumhydroxid-Lösung wird bei Raumtemperatur und unter Rühren eine Wasserstoffperoxid-Lösung (30 Gew.-%) hinzugegeben. Anschließend wird Titan(IV)tetraisopropoxid (TTIP) hinzugefügt und die Suspension für eine Stunde gerührt. Die erhaltene klare Lösung wird in einen Edelstahlautoklaven mit Teflonhülse (Leervolumen: 120 mL) überführt und bei verschiedenen Temperaturen für 12 h in einem Syntheseofen gelagert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der erhaltene weiße Feststoff abzentrifugiert, mit VE-Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet. Die Syntheseparameter zur Herstellung der unterschiedlichen Lithiumtitanate können aus Tabelle 3.1 entnommen werden.

Tabelle 3.1: Syntheseparameter zur Herstellung von Lithiumtitanat (Teil 1).

Träger	$V_{\text{TTIP}}$ / mL	$V_{\text{H}_2\text{O}_2\text{-Lsg.}}$ / mL	$V_{\text{LiOH-Lsg.}}$ / mL	$c_{\text{LiOH-Lsg.}}$ / mol·l <sup>-1</sup>	T / °C	Variation
LiTiO-1	2,6	4,5	87,9	0,4	130	Ausgangssynthese
LiTiO-2	1,4	2,3	91,3	0,2	130	$c_{\text{TTIP}}$
LiTiO-3	2,0	3,4	89,6	0,3	130	$c_{\text{TTIP}}$
LiTiO-4	3,2	5,5	86,3	0,5	130	$c_{\text{TTIP}}$
LiTiO-5	2,7	0,9	91,4	0,4	130	$n_{\text{H}_2\text{O}_2} / n_{\text{TTIP}}$
LiTiO-6	2,6	2,8	90,0	0,4	130	$n_{\text{H}_2\text{O}_2} / n_{\text{TTIP}}$
LiTiO-7	2,6	6,2	86,0	0,4	130	$n_{\text{H}_2\text{O}_2} / n_{\text{TTIP}}$
LiTiO-8	2,5	7,8	85,0	0,4	130	$n_{\text{H}_2\text{O}_2} / n_{\text{TTIP}}$
LiTiO-9	2,6	4,5	87,9	0,3	130	$n_{\text{LiOH}} / n_{\text{TTIP}}$
LiTiO-10	2,6	4,5	87,9	0,5	130	$n_{\text{LiOH}} / n_{\text{TTIP}}$
LiTiO-11	2,6	4,5	87,9	0,4	90	Synthesetemperatur
LiTiO-12	2,6	4,5	87,9	0,4	100	Synthesetemperatur
LiTiO-13	2,6	4,5	87,9	0,4	110	Synthesetemperatur

Tabelle 3.1: Syntheseparameter zur Herstellung von Lithiumtitanat (Teil 2).

Träger	$V_{\text{TTIP}}$ / mL	$V_{\text{H}_2\text{O}_2\text{-Lsg.}}$ / mL	$V_{\text{LiOH-Lsg.}}$ / mL	$c_{\text{LiOH-Lsg.}}$ / mol·l <sup>-1</sup>	T / °C	Variation
LiTiO-14	2,6	4,5	87,9	0,4	120	Synthesetemperatur
LiTiO-15	2,6	4,5	87,9	0,4	140	Synthesetemperatur
LiTiO-16	2,6	4,5	87,9	0,4	150	Synthesetemperatur
LiTiO-17	1,3	1,4	92,3	0,1	110	Optimiert
LiTiO-18	2,6	4,5	87,9	0,3	110	Vergleich für Maßstabsvergrößerung
LiTiO-19	2,6	4,5	87,9	0,3	110	Maßstabsvergrößerung

### Synthese von Titan-Aluminium-Mischoxiden

Zur Herstellung von Trägermaterialien auf der Basis von Titan-Aluminium-Mischoxiden wurden zwei verschiedene Methoden angewendet: Die erste Methode beschreibt die Herstellung eines makro-/mesoporösen Mischoxids aus den metallorganischen Salzen von Titan und Aluminium. In der zweiten Methode wird kommerzielles  $\gamma$ -Aluminiumoxid (Puralox SCFa-230, Fa. Sasol) mit einem organischen Titansalz beschichtet.

#### 1. Methode: Synthese von makro-/mesoporösen Titan-Aluminium-Mischoxiden

Als Grundlage für die Synthesen wird eine Präparationsvorschrift von *Zhou et al.* verwendet [78]. Zur Synthese des Trägermaterials wird Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) in einer Mischung aus VE-Wasser und Ethanol unter Rühren bei Raumtemperatur gelöst. Durch Zugabe von Säure oder Base wird der pH-Wert der Lösung eingestellt. Anschließend werden Titan(IV)tetraisopropoxid (TTIP) und Aluminium-tri-sec-butoxid (TBOA) in den gewünschten Verhältnissen gemischt. Die Mischung der Metallalkoholate wird anschließend tropfenweise in die CTAB-Lösung überführt. Zur Hydrolyse und Kondensation der Metallalkoholate wird 1 h bei Raumtemperatur weiter gerührt. Im Anschluss wird der erhaltene Feststoff abfiltriert und mit 1 l heißem VE-Wasser gewaschen. Der Feststoff wird über Nacht im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet.



Tabelle 3.2: Syntheseparameter zur Herstellung von makro-/mesoporösen Titan-Aluminium-Mischoxiden.

Träger	$n_{\text{Ti}} / (n_{\text{Ti}} + n_{\text{Al}})$ / %	$m_{\text{TTIP}}$ / g	$m_{\text{TBOA}}$ / g	$m_{\text{CTAB}}$ / g	$m_{\text{verd. Säure / Base}}$ / g	$m_{\text{EtOH}}$ / g	Säure / Base / -	pH / -
TAM-1	50,0	25,04	21,66	3,80	330,1	111,6	HNO <sub>3</sub>	1
TAM-2	50,0	25,06	21,68	3,78	330,5	112,9	HCl	1
TAM-3	50,0	25,02	21,70	3,77	333,8	112,2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1
TAM-4	50,0	25,07	21,69	3,83	332,0	111,6	-	7
TAM-5	50,0	25,08	21,66	3,82	333,3	112,3	NH <sub>3</sub>	12
TAM-6	50,0	25,09	21,72	3,72	191,1	111,5	NH <sub>3</sub>	12
TAM-7	0,0	0,00	49,26	4,29	375,6	160,9	NH <sub>3</sub>	12
TAM-8	20,0	10,03	34,72	3,86	338,0	144,0	NH <sub>3</sub>	12
TAM-9	50,0	25,04	21,70	3,78	330,8	111,9	NH <sub>3</sub>	12
TAM-10	80,0	45,48	9,85	4,28	375,3	160,9	NH <sub>3</sub>	12
TAM-10*	80,0	61,83	13,40	5,82	512,0	217,0	NH <sub>3</sub>	12
TAM-11	100,0	56,84	0,00	4,29	378,1	160,8	NH <sub>3</sub>	12

\* Nachproduzierte Charge von TAM-10.

**2. Methode: Synthese von Mischoxiden auf der Basis von Titandioxid und  $\gamma$ -Aluminiumoxid**

Kommerziell erhältliches  $\gamma$ -Aluminiumoxid (Puralox SCFa-230, Fa. Sasol) wurde mittels Imprägnierung (Incipient wetness impregnation) beschichtet. Hierbei wurde das getrocknete  $\gamma$ -Aluminiumoxid mit einer Lösung, bestehend aus Titan(IV)tetraisopropoxid und trockenem Isopropanol, bis zur einsetzenden Feuchte gemischt (siehe Tabelle 3.3).

Tabelle 3.3: Einwaagen zur Herstellung von Mischoxiden auf der Basis von Titandioxid und  $\gamma$ -Aluminiumoxid.

Träger	$n_{\text{Ti}} / (n_{\text{Ti}} + n_{\text{Al}})$ / %	$m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ / g	$m_{\text{TTIP-Lsg.}}$ / g	$m_{\text{TTIP}} / (m_{\text{TTIP}} + m_{\text{Isopropanol}})$ / %
TAB-1	2,7	10,55	8,09	20,1
TAB-2	5,4	10,59	8,39	40,0
TAB-3	7,7	10,14	7,90	59,7
TAB-4	10,7	10,18	8,52	79,8
TAB-5	15,2	9,59	9,56	100,0

Anschließend wurde die erhaltene Paste für 24 h in einem Exsikkator (gesättigte Ammoniumsulfat-Lösung, rel. Luftfeuchte 80 %) bei Raumtemperatur gelagert. Die hohe

Luftfeuchte führt zu einer kontrollierten Hydrolyse des Titan(IV)tetraisopropoxid zu Titanoxid / -hydroxid.

### 3.1.2 Imprägnierung von Trägermaterialien mit Metallsalzen

#### Allgemeine Beschreibung der Synthese eines Metall-Trägerkatalysators

Zur Herstellung eines Metall-Trägerkatalysators werden 10 g trockenes Trägermaterial in 200 g VE-Wasser suspendiert (20-facher Massenüberschuss) und auf 50 °C erwärmt. Anschließend wird eine Metallsalz-Lösung von 50 mmol·l<sup>-1</sup> durch Lösen des entsprechenden Metallsalzes in VE-Wasser hergestellt. Mithilfe einer Membrandosierpumpe wird die Metallsalz-Lösung zu der Trägersuspension hinzugegeben (Zutropfrate: 1 ml·min<sup>-1</sup>, 0,05 mmol·min<sup>-1</sup>). Nach der vollständigen Zugabe der Metallsalz-Lösung wird für eine Dauer von 20 h weiter gerührt. Anschließend wird das Wasser mit einem Rotationsverdampfer entfernt (55 °C, 50 mbar). Der erhaltene Feststoff wird über Nacht bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet.

#### Herstellung von Metall-Trägerkatalysatoren auf der Basis von $\gamma$ -Aluminiumoxid

Zum Vergleich der verschiedenen Aktivkomponenten wurden 10 unterschiedliche Metallsalze durch Imprägnierung auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid aufgebracht. Die Metallbeladung wurde für die Edelmetalle auf 0,5 Gew.-% und für die Übergangsmetalle auf 5 Gew.-% festgelegt. Die Metall-Trägerkatalysatoren wurden durch Variation der Metallsalze hergestellt. Weitere Informationen, wie die Art des Metallsalzes und die Einwaagen können der Tabelle 3.4 entnommen werden. Das beschriebene Vorgehen wurde für alle Metalle mit Ausnahme von Iridium durchgeführt. Aufgrund der schlechten Wasserlöslichkeit des Iridiumsalzes wurde anstelle von VE-Wasser Isopropanol zum Suspendieren des  $\gamma$ -Aluminiumoxids und zum Lösen des Iridiumsalzes verwendet.

Tabelle 3.4: Einwaagen der Komponenten zur Herstellung von Metall-Trägerkatalysatoren (Teil 1)

Katalysator		Metallsalz	m <sub>Träger</sub> / g	m <sub>Metallsalz</sub> / g	C <sub>Salzlösung</sub> / mmol·l <sup>-1</sup>
Co-Kat	Cobalt(II)nitrat-hexahydrat		10,149	2,506	50
Cu-Kat	Kupfer(II)nitrat-pentahemihydrat		10,216	1,870	50
Fe-Kat	Eisen(III)nitrat-nonahydrat		9,965	3,605	50
Ir-Kat	Iridium(III)acetylacetonat		9,836	0,124	2

Tabelle 3.4: Einwaagen der Komponenten zur Herstellung von Metall-Trägerkatalysatoren (Teil 2)

Katalysator		Metallsalz	m <sub>Träger</sub> / g	m <sub>Metallsalz</sub> / g	c <sub>Salzlösung</sub> / mmol·l <sup>-1</sup>
Ni-Kat		Nickel(II)nitrat-hexahydrat	10,201	2,528	50
Pd-Kat		Tetramminpalladium(II)chlorid-monohydrat	11,055	0,134	2
Pt-Kat		Tetramminplatin(II)chlorid-monohydrat	10,061	0,091	2
Re-Kat		Ammoniumperrhenat-monohydrat	9,933	0,132	2
Rh-Kat		Chloropentamminrhodium(III)chlorid-monohydrat	10,154	0,144	2
Ru-Kat		Hexamminruthenium(II)chlorid-monohydrat	10,254	0,138	2

Zur Untersuchung von bimetalischen Metall-Trägerkatalysatoren wurden Nickel(II)nitrat-hexahydrat und Rhodium(III)chlorid (39,08 Gew.-% Rh) in verschiedenen Verhältnissen auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid imprägniert. Die Gesamt-Metallbeladung sollte stets 0,5 Gew.-% betragen. Weitere Informationen können Tabelle 3.5 entnommen werden.

Tabelle 3.5: Einwaagen zur Herstellung der Nickel-Rhodium-Katalysatoren.

Katalysator	m <sub>Träger</sub> / g	m <sub>Ni-Salz</sub> / g	m <sub>Rh-Salz</sub> / g	c <sub>Salzlösung</sub> / mmol·l <sup>-1</sup>
NiRh-Kat 1	9,863	0,246	-	5
NiRh-Kat 2	10,082	0,221	0,013	5
NiRh-Kat 3	9,936	0,125	0,064	5
NiRh-Kat 4	10,127	0,025	0,115	5
NiRh-Kat 5	10,024	-	0,129	5

Zur Untersuchung von bimetalischen Metall-Trägerkatalysatoren mit Promotor wurden Tetramminpalladium(II)chlorid-monohydrat, Nickel(II)nitrat-hexahydrat und Magnesium(II)nitrat-hexahydrat auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid imprägniert. Die Metallbeladung wurde bezogen auf Palladium mit 5 Gew.-% vorgesehen. Weitere Informationen können Tabelle 3.6 entnommen werden. Nach der Imprägnierung wurden die Katalysatorvorstufen geteilt. Bei einem Teil wurden die Metallsalzverbindungen durch Kalzinierung in Luftatmosphäre zersetzt, um ihre oxidische Form zu erhalten. Der andere Teil wurde hingegen ohne Kalzinierung bei 850 °C direkt reduziert. Das Reduktionsgas bestand aus 5 Vol.-% H<sub>2</sub> (99,999 Vol.-%) in N<sub>2</sub> (99,999 Vol.-%) und wurde mit einem Durchfluss von 50 ml·min<sup>-1</sup> über das Pulver geleitet. Die kalzinierten Katalysatoren erhalten im Weiteren den Bezeichnungszusatz „-C“, die Hochtemperatur-reduzierten Kataly-

satoren ohne vorherige Kalzinierung den Namenszusatz „-HTR“.

Tabelle 3.6: Einwaagen zur Herstellung von Palladium-Nickel-Magnesium-Katalysatoren.

<b>Katalysator</b>	<b>m<sub>Träger</sub></b> <b>/ g</b>	<b>m<sub>Pd-Salz</sub></b> <b>/ g</b>	<b>m<sub>Ni-Salz</sub></b> <b>/ g</b>	<b>m<sub>Mg-Salz</sub></b> <b>/ g</b>	<b>C<sub>Salzlösung</sub></b> <b>/ mmol·l<sup>-1</sup></b>
Pd	15,073	1,865	-	-	50
Pd <sub>2</sub> Ni	14,972	1,854	1,022	-	50
Pd <sub>2</sub> NiMg	15,183	1,880	1,039	0,914	50

Die Katalysatoren für die Fischer-Tropsch-Synthese wurden durch Imprägnierung von  $\gamma$ -Aluminiumoxid mit Eisen(III)nitrat-nonahydrat, Zink(II)nitrat-hexahydrat und Mangan(II)nitrat-tetrahydrat hergestellt. Die Metallbeladung sollte bezogen auf Eisen 5 Gew.-% betragen. Weitere Informationen können Tabelle 3.7 entnommen werden.

Tabelle 3.7: Einwaagen zur Herstellung von Fischer-Tropsch-Katalysatoren auf der Basis von Metallnitraten.

<b>Katalysator</b>	<b>n<sub>Me</sub> : n<sub>Fe</sub></b>	<b>m<sub>Träger</sub></b> <b>/ g</b>	<b>m<sub>Fe-Salz</sub></b> <b>/ g</b>	<b>m<sub>Zn-Salz</sub></b> <b>/ g</b>	<b>m<sub>Mn-Salz</sub></b> <b>/ g</b>	<b>C<sub>Salzlösung</sub></b> <b>/ mmol·l<sup>-1</sup></b>
FT-Kat 1	-	9,245	3,346	-	-	50
FT-Kat 2	Zn : Fe = 1 : 2	9,061	3,276	1,208	-	50
FT-Kat 3	Mn : Fe = 1 : 2	9,108	3,295	-	1,023	50

#### Herstellung von Metall-Trägerkatalysatoren auf der Basis von Lithiumtitanat

Zur Herstellung der Katalysatoren wurde das Lithiumtitanat LiTiO-19 als Trägermaterial verwendet, welches bei der Maßstabsvergrößerung synthetisiert wurde (vgl. Tabelle 3.1). Für die Metalle Eisen und Nickel wurde je eine Beladung von 5 Gew.-% gewählt. Die entsprechenden Einwaagen sind Tabelle 3.8 zu entnehmen.

Tabelle 3.8: Einwaagen zur Herstellung der Trägerkatalysatoren auf der Basis von Lithiumtitanat.

<b>Katalysator</b>	<b>Metallsalz</b>	<b>m<sub>Träger</sub></b> <b>/ g</b>	<b>m<sub>Me-Salz</sub></b> <b>/ g</b>	<b>C<sub>Salzlösung</sub></b> <b>/ mmol·l<sup>-1</sup></b>
Fe-LiTiO	Eisen(III)nitrat-nonahydrat	6,401	2,311	12,5
Ni-LiTiO	Nickel(II)nitrat-hexahydrat	7,148	1,881	12,5

### Herstellung von Metall-Trägerkatalysatoren auf Basis von Titan-Aluminium-Mischoxiden

Zur Herstellung der Katalysatoren wurden die Titan-Aluminium-Mischoxide (aus Kapitel 3.1.1) mit Nickel(II)nitrat-hexahydrat oder Eisen(III)nitrat-nonahydrat imprägniert. Die Beladung der Trägermaterialien mit den entsprechenden Metallen wurde mit 5 Gew.-% vorgesehen. Die Einwaagen zur Herstellung der Katalysatoren sind in Tabelle 3.9 aufgeführt. Die mit einem Stern markierten Materialien beschreiben das gleiche Material aus unterschiedlicher Herstellung.

Tabelle 3.9: Einwaagen zur Herstellung von verschiedenen Trägerkatalysatoren mit Nickel oder Eisen.

Katalysator	Träger	$m_{\text{Träger}}$ / g	$m_{\text{Ni-Salz}}$ / g	$C_{\text{Salzlösung}}$ / $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$
Ni-Tialox-1	TAM-7	9,534	2,357	50
Ni-Tialox-2	TAM-8	9,634	2,391	50
Ni-Tialox-3	TAM-9	9,845	2,440	50
Ni-Tialox-4	TAM-10	10,139	2,497	50
Ni-Tialox-4*	TAM-10*	12,174	3,074	50
Ni-Tialox-5	TAM-11	10,264	2,541	50
Ni-Tialox-6	TAB-1	10,928	1,956	50
Ni-Tialox-7	TAB-2	7,884	2,110	50
Ni-Tialox-8	TAB-3	8,507	2,095	50
Ni-Tialox-9	TAB-4	8,445	2,292	50
Ni-Tialox-10	TAB-5	9,237	2,481	50
Fe-Tialox	TAM-10*	12,382	4,405 (Fe-Salz)	50
Ni-Tialox-Ref	Sasol Puralox SCFa-230 (kommerzielles $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Referenz)	10,298	2,714	50

### 3.1.3 Imprägnierung von Trägermaterialien mit kolloidalen Eisenoxidlösungen

Die eisenhaltigen Nanopartikel wurden von Herrn Dr. Kifah Salih (Arbeitsgruppe W. Thiel, Technische Universität Kaiserslautern, Fachbereich Chemie) synthetisiert und als kolloidale Lösung in Toluol zur Verfügung gestellt. Die Nanopartikel wurden durch koordinierte Oberflächencarboxylate stabilisiert. Die Charakterisierung der Nanopartikel erfolgte in einer Veröffentlichung von *Salih et al.* [79]. Als Trägermaterial wurde kommerziell erhältliches  $\gamma$ -Aluminiumoxid (Puralox SCFa-230, Fa. Sasol) verwendet. Die Metallbeladung sollte auf Basis von Eisen 5,0 Gew.-% betragen.

Zunächst wird trockenes  $\gamma$ -Aluminiumoxid (Puralox SCFa-230, Fa. Sasol) in einem 20-fachen Massenüberschuss an Toluol suspendiert und unter Rühren auf 50 °C erwärmt. Die kolloidale Nanopartikellösung wird mit zusätzlichem Toluol verdünnt, um eine Konzentration der Nanopartikel von 2 mg/mL Suspension zu erreichen. Anschließend wird die verdünnte kolloidale Lösung mithilfe einer Membrandosierpumpe der  $\gamma$ -Aluminiumoxid-Suspension zugeführt (Zutropfrate: 1 mL·min<sup>-1</sup>). Nach Beendigung der Zugabe der Nanopartikel-Lösung wird für eine weitere Stunde bei 50 °C gerührt. Anschließend wird das Toluol mit einem Rotationsverdampfer (70 °C, 150 mbar) entfernt und der Feststoff über Nacht bei 130 °C im Trockenschrank getrocknet. Die Einwaagen sind in Tabelle 3.10 aufgelistet.

Tabelle 3.10: Einwaagen zur Herstellung der Fischer-Tropsch-Katalysatoren auf Basis von Nanopartikeln

Katalysator	$n_{\text{Me}} : n_{\text{Fe}}$	$m_{\text{Träger}}$ / g	$m_{\text{NP-Lsg.}}$ / g	$\omega_{\text{S}}$ / mg <sub>Feststoff</sub> ·g <sub>Lsg.</sub> <sup>-1</sup>	$\omega_{\text{Metalloxid}}$ / g <sub>MeOx</sub> ·g <sub>Feststoff</sub>
FT-Kat 4	-	3,226	67,532	4,15	82,3
FT-Kat 5	Zn : Fe = 1 : 2	2,798	54,125	8,66	64,5
FT-Kat 6	Mn : Fe = 1 : 2	3,166	96,73	4,25	79,6

### 3.1.4 Co-Fällung von ungeträgerten Katalysatoren

Die Herstellung der ungeträgerten Katalysatoren wurde durch Co-Fällung der entsprechenden Metallsalze bei konstantem pH-Wert realisiert. Hierzu wurden die Metallsalze Eisen(III)nitrat-nonahydrat (43,406 g), Mangan(II)nitrat-tetrahydrat (12,339 g) und Aluminium(III)nitrat-nonahydrat (10,843 g) in 100 ml VE-Wasser gelöst. Zur Stabilisation der Salze wurden 0,5 ml einer 65-%igen Salpetersäure hinzugegeben. In einem Becherglas wurden 50 ml VE-Wasser vorgelegt und auf 80 °C erhitzt. Mit einer Ammoniaklösung (25 Gew.-% in H<sub>2</sub>O) wurde der pH-Wert der Lösung auf 8 eingestellt. Anschließend wurde die Metallsalzlösung mithilfe einer Membrandosierpumpe unter Rühren in das Becherglas überführt (Zutropfrate: 1 mL·min<sup>-1</sup>). Mit einer zweiten Membrandosierpumpe und der Ammoniaklösung wurde der pH-Wertes konstant bei 8 gehalten. Nach Beendigung der Zugabe der Metallsalzlösung wurde die entstandene Suspension für 30 Minuten bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde der erhaltene Feststoff durch Filtration von der Mutterlauge getrennt und dreimal mit je 50 ml heißem VE-Wasser gewaschen. Der gewaschene Feststoff wurde über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet. Der getrocknete Feststoff wurde mit Hilfe eines Achatmörser in ein feines Pulver zerstoßen, welches anschließend mit einer KNO<sub>3</sub>-Lösung (0,530 g in 4 ml Wasser) bis zur

einsetzenden Feuchte imprägniert wurde. Zum Schluss wurde der Katalysator abermals über Nacht bei 110 °C getrocknet.

Als Referenz wurde nach dem beschriebenen Verfahren ein zweiter Katalysator ausschließlich auf der Basis von Eisen(III)nitrat hergestellt. Für die Metallsalzlösung wurden 43,485 g Eisen(III)nitrat-nonahydrat in 100 ml VE-Wasser gelöst. Der entstandene Feststoff wurde nicht mit Kaliumnitrat imprägniert.

### 3.1.5 Kalzinierung der Katalysatoren

Die wie oben beschrieben hergestellten Träger und Katalysatoren wurden entsprechend kalziniert. Dies dient zur Entfernung anorganischer oder organischer Salzkomponenten sowie zur Sicherstellung einer möglichst großen Metalldispersion im Fall der Edelmetalle. Die verwendeten Kalzinierparameter wie Heizrate, Endtemperatur und Dauer sind in Tabelle 3.11 aufgeführt.

Tabelle 3.11: Kalzinierparameter

Materialklasse	Heizrate von RT auf Endtemperatur / K·min <sup>-1</sup>	Endtemperatur / °C	Haltephase bei Endtemperatur / h
Lithiumtitanat	3	450	6
Lithiumtitanat-basierte Katalysatoren	3	450	4
Titan-Aluminium- Mischoxide	3	500	6
Alle anderen Katalysatoren	3	500	4

## 3.2 Charakterisierungsmethoden

### 3.2.1 Atomabsorptionsspektroskopie

Der Metallgehalt der Katalysatoren wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie mit einem Gerät AAnalyst 400 von PerkinElmer bestimmt. Zur Probenvorbereitung wurden etwa 50 mg des zu untersuchenden Katalysators in einer 20-ml-Rollrandflasche eingewogen. Anschließend wurden 2 ml einer 20 Gew.-% Schwefelsäure hinzugegeben und die Flasche mit einer Bördelkappe verschlossen. Die geschlossene Rollrandflasche wurde über Nacht bei 100 °C in einem Trockenschrank aufbewahrt. Anschließend wurde die Probe auf ca. 80 % der maximalen Konzentration des linearen Messbereiches für das jeweilige Element verdünnt.

### 3.2.2 Stickstoffphysisorption

Die Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Stickstoff wurden bei -196 °C mit einem Quantachrome Autosorb-1-Instrument gemessen. Die Aktivierung der Proben erfolgte für 24 h im Vakuum ( $p \leq 10^{-2}$  mbar) bei einer Temperatur von 150 °C. Die spezifische Oberfläche der untersuchten Materialien wurde mithilfe der Methode nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) bei relativen Drücken von 0,01 bis 0,07 bestimmt. Die Ermittlung des modalen Porendurchmessers erfolgte nach der Methode von Barrett, Joyner und Halenda (BJH).

### 3.2.3 Pulver-Röntgendiffraktometrie

Die Phasenzusammensetzung der hergestellten Materialien wurde mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie an einem D5005-Diffraktometer von Siemens untersucht. Zur Analyse wurde eine  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 0,15406$  nm verwendet. Die Röntgenröhre wurde mit 40 kV und 30 mA betrieben. Die Diffraktogramme wurden im Winkelbereich von  $1 \leq 2\theta \leq 100^\circ$  mit einer Schrittweite von  $2\theta = 0,05^\circ$  aufgenommen.

### 3.2.4 Thermogravimetrische Analyse

Die Thermogravimetrie wurde zur Bestimmung des Wassergehaltes, der minimal nötigen Kalzinierungstemperatur und der Koks-Gehalte der untersuchten Materialien verwendet. Zum Einsatz kam ein SETARAM-Setsys-16/MS der Firma Setaram. Die Proben wurden in einem Strom aus synthetischer Luft ( $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ) mit einer Heizrate von  $7,5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  von Raumtemperatur auf 900 °C aufgeheizt.



#### 3.2.5 Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie

Zur Bestimmung der Partikelgröße und der Morphologie der hergestellten Materialien wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen mit einem analytischen Rasterelektronenmikroskop vom Typ JSM-6490LA (Fa. Jeol) angefertigt. Zur optischen Darstellung der Metallverteilung auf den Trägermaterialien wurde die energiedispersive Röntgenspektroskopie mit einem JED-2300 Minicup-Detektor (Fa. Jeol) durchgeführt.

#### 3.2.6 Temperaturprogrammierte Reduktion

Die temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) der hergestellten Katalysatoren wurde mit einem TPDRO 1100 (Fa. ThermoSCIENTIFIC) durchgeführt. Die eingesetzte Katalysatormenge wurde so gewählt, dass etwa 5 bis 10 mg Aktivkomponente enthalten sind. Der Katalysator wurde vor der temperaturprogrammierten Reduktion für 1 h bei 300 °C aktiviert. Hierzu wurde mit einer Heizrate von 3 K·min<sup>-1</sup> in einem Gasgemisch aus 5 Vol.-% O<sub>2</sub> in Helium auf 300 °C geheizt. Nach dem Erreichen dieser Temperatur wurde der Gasstrom auf reines Helium umgeschaltet. Für bereits reduzierte Katalysatoren wurde das Aufheizen in reinem Helium durchgeführt. Die temperaturprogrammierte Reduktion erfolgte in einem Gasstrom bestehend aus 5 Vol.-% H<sub>2</sub> in Argon. Die Temperatur wurde von 40 °C mit einer Heizrate von 15 K·min<sup>-1</sup> auf 915 °C erhöht und dort für 20 Minuten gehalten.

#### 3.2.7 Chemisorption von H<sub>2</sub>

Die H<sub>2</sub>-Chemisorptionsmessungen an den metallhaltigen Katalysatoren wurden mit einer volumetrisch arbeitenden Adsorptionsapparatur durchgeführt. Der Aufbau der Apparatur ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Adsorptionsapparatur ist im Wesentlichen aus folgenden Bestandteilen aufgebaut:

- Gasversorgung: Die Gase zum Betrieb der Adsorptionsapparatur wurden über Druckminderer den Gasflaschen entnommen.
- Vakuumpumpen: Zum Evakuieren der Adsorptionsapparatur wurden eine Membranpumpe (MP201Tp, Fa. ILMVAC) und eine Turbomolekularpumpe (TV70D, Fa. Varian) verwendet.
- Adsorptionseinheit: Die Messzelle umfasste ein maximales Probenvolumen von etwa 1 cm<sup>3</sup> und wurde aus Glas gefertigt. Zur Messung der Gleichgewichtsdrücke wurde ein aktiver Drucksensor (CERAVAC-Transmitter CTR 100, 0 bis 1000 mbar, Fa. Oerlikon)

eingesetzt. Zur Aktivierung der Proben wurde ein elektrisch beheizter Ofen eingesetzt. Die konstante Temperierung der Probe während der Adsorptionsmessung wurde durch ein thermostatisiertes Ölbad gewährleistet.

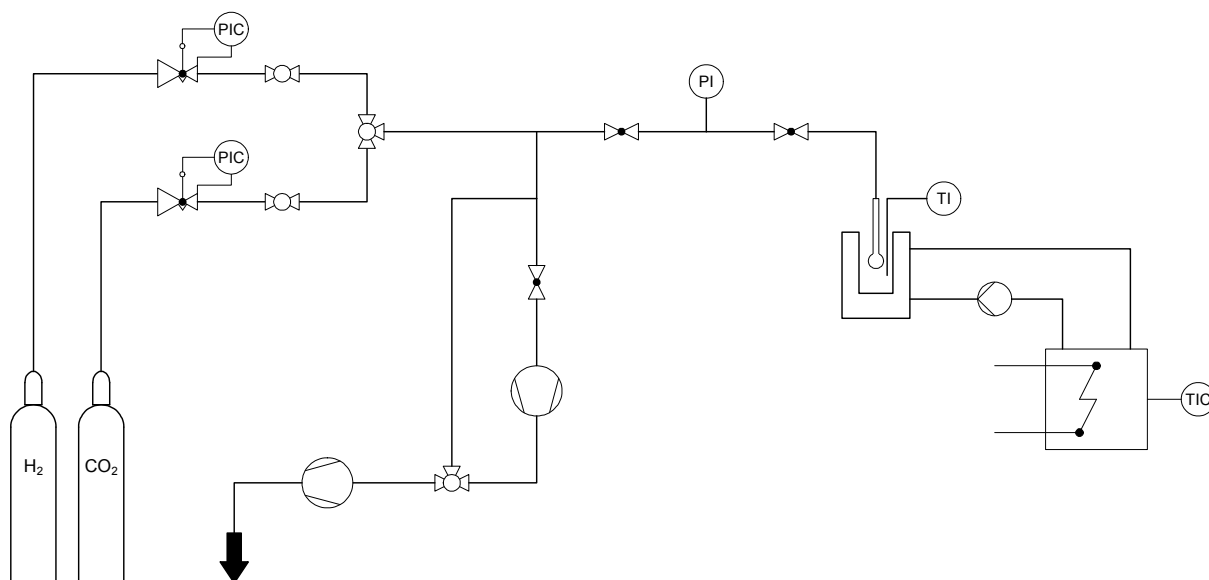


Abbildung 3.1: Aufbau der Adsorptionsapparatur.

### Aktivierung der Proben

Die Proben wurden in einer Normaldruck-Strömungsapparatur mit Quarzglasreaktor vorreduziert, analog zu der in-situ Aktivierung der Katalysatoren in der Hochdruck-Strömungsapparatur. Danach wurden die Proben in die Messzelle überführt und aktiviert. In Tabelle 3.12 sind die einzelnen Schritte der Aktivierung aufgeführt.

Tabelle 3.12: Aktivierung der Proben.

Aktivierungsschritt	Starttemperatur	Heizrate	Endtemperatur	Haltephase	Druck
Trocknen	RT	5 K·min <sup>-1</sup>	300 °C	2 h	Vakuum (p ≤ 10 <sup>-4</sup> Pa)
Reduzieren	RT	3 K·min <sup>-1</sup>	300 °C	2 h	50 kPa H <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> -Desorption	300 °C	5 K·min <sup>-1</sup>	400 °C	4 h	Vakuum (p ≤ 10 <sup>-4</sup> Pa)

### Durchführung und Auswertung der H<sub>2</sub>-Chemisorptionsmessungen

Die Ermittlung der H<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen erfolgte bei 30 °C für die platinhaltigen

Katalysatoren. Die palladiumhaltigen Katalysatoren wurden bei 100 °C untersucht, um die Bildung von Palladiumhydriden zu minimieren [80]. Nach der Ermittlung der ersten Adsorptionsisothermen wurden die Proben bei Adsorptionstemperatur im Vakuum ( $p \leq 10^{-4}$  Pa) für 0,5 h behandelt, um reversibel adsorbierten Wasserstoff zu entfernen. Anschließend wurde zur Ermittlung des reversibel adsorbierten Wasserstoffs eine zweite H<sub>2</sub>-Adsorptionsisotherme aufgenommen. Die chemisorbierte Menge von Wasserstoff wurde aus der Differenz der beiden ermittelten Isothermen bestimmt. Zur Berechnung der Metalldispersion, des Partikeldurchmessers und der spezifischen Oberfläche wurde eine Adsorptionsstöchiometrie von Wasserstoff zu Metall von 1 ( $n_H/n_{Me} = 1$ ) sowie kugelförmige Partikel angenommen. Die Berechnungsmethoden können der Fachliteratur entnommen werden [81].

### 3.3 Katalyseapparatur

Zur Durchführung der katalytischen Experimente wurde eine Hochdruck-Strömungsapparatur mit Festbettsättiger und Festbettreaktor geplant und im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut. Die Komponenten der Strömungsapparatur wurden auf einen maximalen Betriebsdruck von 50 bar und eine maximale Reaktionstemperatur von 550 °C ausgelegt. Das RI-Fließbild der Apparatur ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

#### Regelung der Gasdurchflüsse

Die Betriebsgase der Hochdruck-Strömungsapparatur wurden über Druckminderer aus Gasflaschen entnommen. Die Gasdurchflüsse wurden über drei digitale Massendurchflussregler (F-201CV-100-RBD-11-V, Fa. Wagner / Bronkhorst) geregelt. Auf diese Weise konnten Gasdurchflüsse in einem Bereich von 0 bis 100 ml·min<sup>-1</sup> mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,5$  % des eingestellten Wertes geregelt werden. Die Ansteuerung der digitalen Massendurchflussregler sowie die Übertragung der Soll- und Istwerte der Gasdurchflüsse erfolgten über einen Computer.

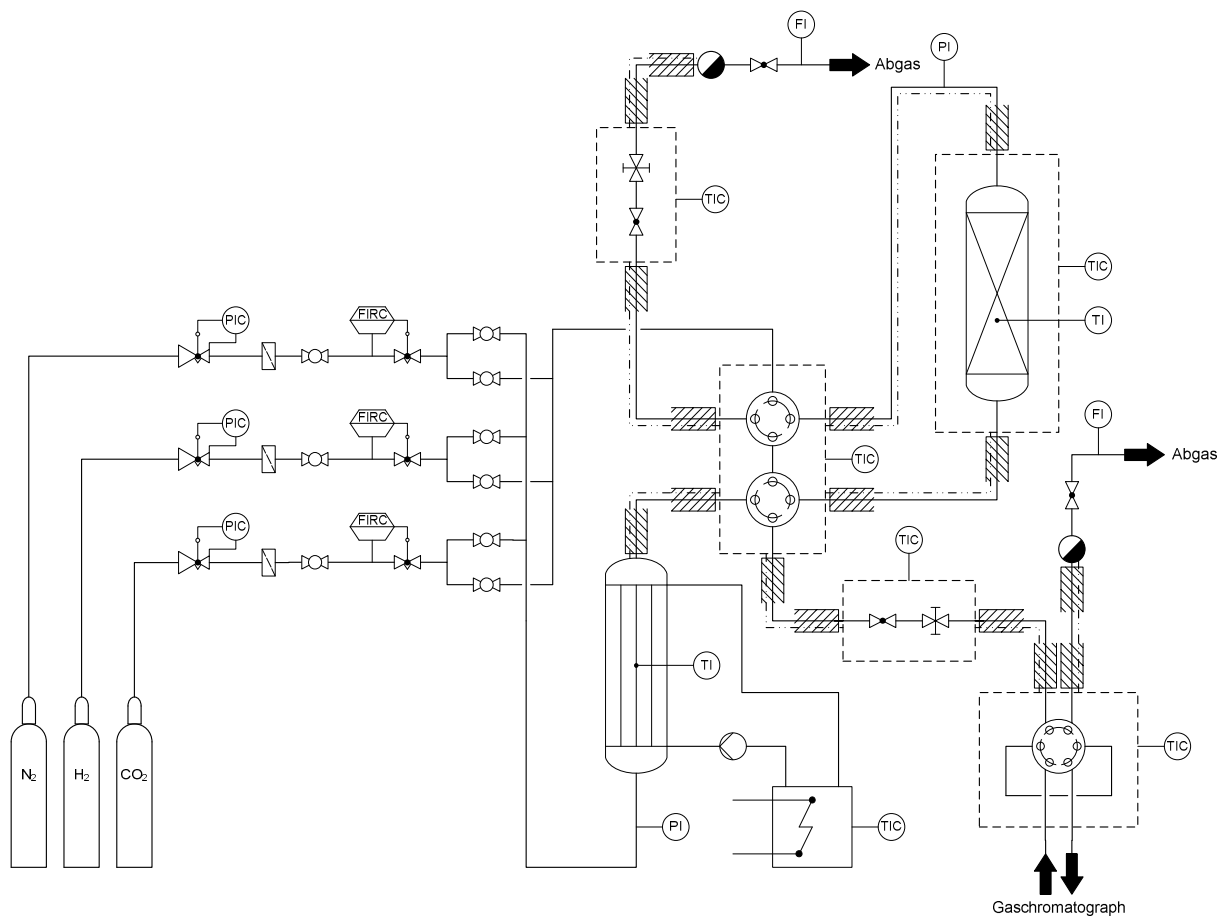


Abbildung 3.2: RI-Fließbild der Hochdruck-Strömungsapparatur.

#### Sättiger und Reaktor

Der Sättiger kann mit einer maximalen Betriebstemperatur von 200 °C betrieben werden. Sowohl der Sättiger als auch der Reaktor sind aus rostfreiem Edelstahl gefertigt. Der Querschnitt durch das 3D-Modell des Reaktors ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Er besteht im Wesentlichen aus zwei zusammengesetzten Bauteilen, dem oberen Flansch mit dem Reaktorausrohr und dem unteren Reaktorflansch mit dem Reaktorinnenrohr sowie den benötigten Anschlüssen. Eine Konusdichtung an den beiden Reaktorflanschen schließt den Reaktorinnenraum gasdicht ab. Um die Konusdichtung gasdicht verschließen zu können, müssen die M10-Gewindeschrauben mit einem Drehmoment von 15 kN angezogen werden.

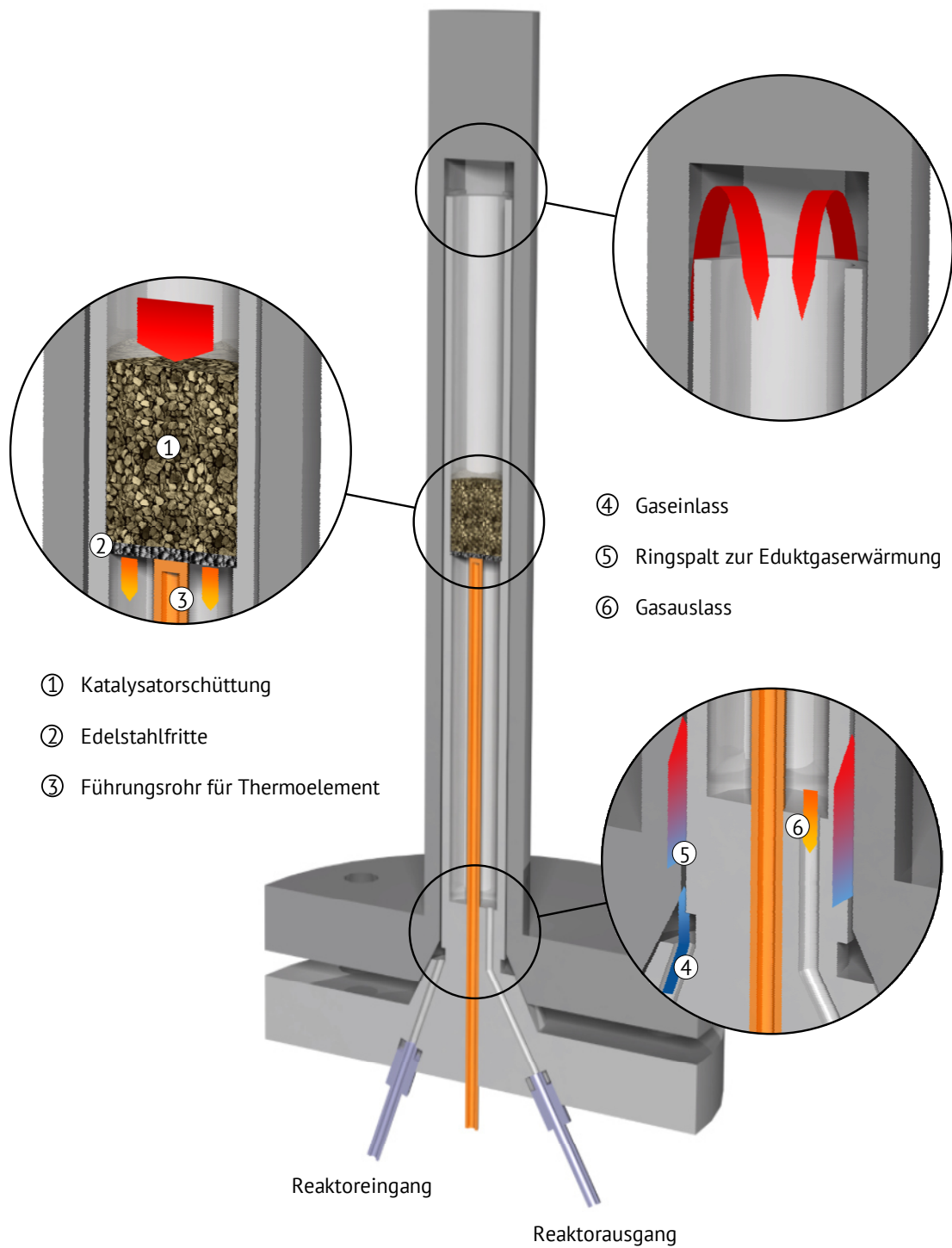


Abbildung 3.3: 3D-Schnitt des Edelstahlreaktors.

Das Eduktgas strömt zunächst durch den Reaktoreingang (④) in den 0,5 mm breiten Ringspalt zwischen dem Reaktoraussenrohr und dem Reaktorinnenrohr (⑤). Auf dem Weg nach oben wird das Eduktgas im Ringspalt auf Reaktionstemperatur erwärmt. Am oberen Ende des Reaktors findet eine Strömungsumkehr statt. Das Reaktionsgas strömt in das Innenrohr mit einem Innendurchmesser von 12,7 mm. Anschließend reagiert das Eduktgas an der

Katalysatorschüttung (①), welche sich auf einer Edelstahlfritte (②) mit einem Porendurchmesser von 0,5 µm befindet. Die Temperatur des Produktgases wird mit einem Thermoelement vom Typ K in einem abgedichteten Führungsrohr (③) direkt am Katalysatorbett gemessen. Anschließend verlässt das Produktgas den Reaktorinnenraum durch den Reaktorausgang (⑥) (vgl. Abbildung 3.3).

#### **Druckmessung und –regelung**

Der Reaktionsdruck wurde mit einem Druckmessumformer (Fa. WIKA, Transmitter S-10, Messbereich: 0 bis 60 bar) am Reaktoreingang gemessen und über eine Anzeige ausgegeben. Zur Aufrechterhaltung des Reaktionsdrucks wurde ein Doppelnadel-Feindosierventil (Fa. Swagelok,  $C_v = 0,003$ ) eingesetzt.

#### **Probenentnahme und Flüssigabscheidung**

Die Probenentnahme erfolgte online nach dem Entspannen des Produktgases. Bei der Probenentnahme zur Analyse in einem Gaschromatographen wurde der Produktgasstrom über ein 6-Wege-Ventil in eine Probenschleife umgeleitet. Nach einer Wartezeit von 30 s wurde die Probenschleife in den Trägergasstrom des Gaschromatographen zurückgeschaltet. Das Auskondensieren der Flüssigphase erfolgte zwischen der beheizten Leitung vom Gaschromatographen und der Abgasleitung durch eine Kühlfalle, die mit Eiswasser gekühlt wurde.

#### **Beheizung und Temperaturregelung**

Alle Rohrleitungen und Ventile wurden beheizt, um ein Auskondensieren flüssiger Komponenten zu verhindern. Die Beheizung des Sättigers erfolgt über einen Thermostat mit einem Wärmeträgeröl (Thermia B, Fa. Shell). Zum Beheizen des Reaktors kam eine Heizmanschette als Spezialanfertigung der Fa. Horst zum Einsatz. Die Temperaturen der Rohrleitungen wurden mit Thermoelementen vom Typ K erfasst und mit elektrischen Leistungsstellern vorgegeben. Die Temperaturen der Ventilboxen wurden mittels Widerstandsthermometer (Pt100) gemessen und mit elektrischen Mikrostaten vom Typ eTron M (Fa. JUMO) geregelt. Zur Regelung der Reaktortemperatur wurde ein in der Heizmanschette integriertes Thermoelement vom Typ K verwendet. Mithilfe eines Programmreglers (dTron 308, Fa. JUMO,) konnte eine konstante Heiztemperatur oder eine Heizrampe vorgegeben werden. Eine zusätzliche USB-Schnittstelle ermöglichte eine Sollwert- oder Programmübertragung vom

Computer an den Programmregler.

## **3.4 Durchführung und Auswertung der katalytischen Experimente**

### **3.4.1 Durchführung der katalytischen Experimente**

Vor dem Einsatz in der Katalyse wurden die hergestellten Katalysatoren binderfrei gepresst ( $150 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ ), zerstoßen und auf eine Kornfraktion von  $250 - 355 \mu\text{m}$  ausgesiebt. Die pelletierten Materialien wurden direkt vor den katalytischen Experimenten im Reaktor aktiviert. Als Reduktionsgas wurde eine Mischung aus Stickstoff (99,999 Vol.-%) und Wasserstoff (99,999 Vol.-%) im Verhältnis  $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 4 : 1$  mit einer Durchflussrate von  $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  verwendet. Die Temperatur des Reaktors wurde mit einer Heizrate von  $3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  auf  $450^\circ\text{C}$  aufgeheizt und für 14 h gehalten.

Nach der Aktivierung der Katalysatoren wurde der Reaktor auf die gewünschte Reaktionstemperatur abgekühlt und mit Wasserstoff gespült. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde der gewünschte Reaktionsdruck im Wasserstoffstrom mithilfe der Doppelnadel-Feindosierventile eingestellt. Nach Erreichen des Reaktionsdrucks wurde die Zudosierung von Kohlendioxid (99,7 Vol.-%) mit dem Massedurchflussregler gestartet.

In einer standardisierten Vorgehensweise wurde zunächst eine Laufzeituntersuchung über einen Zeitraum von ca. 24 h durchgeführt, um die Stabilität eines Katalysators zu untersuchen. Anschließend erfolgten temperaturabhängige Messungen im Bereich von  $200^\circ\text{C}$  bis  $450^\circ\text{C}$ . Zusätzlich wurde bei einer Reaktionstemperatur von  $350^\circ\text{C}$  die Verweilzeit variiert.

### **3.4.2 Auswertung der katalytischen Experimente**

Die Analyse des Produktgases erfolgte mithilfe der Online-Kapillargaschromatographie. Zu diesem Zweck wurde ein Gaschromatograph (Hewlett Packard 6890 Series) mit Probenschleifenventil, Wärmeleitfähigkeits- (WLD) sowie Flammenionisationsdetektor (FID) verwendet. Der FID-Detektor wurde in Reihe mit dem WLD-Detektor betrieben, sodass die zu analysierende Probe zuerst den WLD-Detektor durchströmte und anschließend im FID-Detektor analysiert wurde. Der WLD-Detektor diente zur Analyse von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, da beide nicht vom FID-Detektor erfasst werden können. Letzterer wurde zur Analyse der kohlenwasserstoffhaltigen Verbindungen eingesetzt, da er eine deutlich höhere Empfindlichkeit besitzt. Die Identifikation der einzelnen Stoffe im Produktgas erfolgte durch Injektion von

Reinsubstanzen oder Substanzgemischen sowie die Analyse des Produktgases in einer GC-MS-Kopplung.

Tabelle 3.13: Betriebsparameter des Gaschromatographen

<b>Säule</b>	Agilent: HP-PLOT/Q, Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0,535 mm, Filmdicke: 40 µm
<b>Stationäre Phase</b>	Polystyrol-Divinylbenzol
<b>Injektor</b>	Temp.: 280 °C Split: 4:1
<b>Trägergas</b>	Wasserstoff
<b>Betriebsmodus</b>	1,6 bar konstanter Säulenvordruck
<b>Temperaturprogramm</b>	45 °C für 2 min halten 45 °C -> 270°C, Heizrate: 10 K·min <sup>-1</sup> 270 °C für 20 min halten
<b>Detektoren</b>	WLD-Detektor FID-Detektor
<b>Betriebsparameter WLD</b>	Detektortemperatur: 270 °C Referenzgasstrom (H <sub>2</sub> ): 25 ml·min <sup>-1</sup>
<b>Betriebsparameter FID</b>	Detektortemperatur: 270 °C Luftstrom: 450 ml·min <sup>-1</sup> Wasserstoffstrom: 40 ml·min <sup>-1</sup> Make-up Gasstrom (N <sub>2</sub> ): 10 ml·min <sup>-1</sup>

### Ermittlung der Stoffmengenzusammensetzung des Produktgases

Die einfachste Methode zur Auswertung einer Probe, bestehend aus mehreren Komponenten, stellt die sogenannte „Flächennormalisierung“ dar. Hierzu berechnet man nach Gleichung 3-1 die prozentualen Verhältnisse der Flächen zueinander und nimmt an, dass dies den Massenverhältnissen in der Probe entspricht. Dies gilt in erster Näherung für den FID-Detektor, jedoch nicht für den WLD-Detektor. Aber auch in ersterem führen insbesondere Komponenten mit Heteroatomen zu einer signifikanten Abweichung.

$$y_i = \frac{A_i}{\sum_j (A_j)} \quad 3-1$$

Wesentlich besser und genauer ist die Methode der „Flächennormalisierung mit Signalkorrekturfaktoren“. Hierzu wurde neben einer gerätespezifischen Konstante C ein



stoffspezifischer Signalkorrekturfaktor  $f_i$ , der sogenannte „Response Factor“, eingeführt. Mithilfe dieser beiden Faktoren wird nun nach Gleichung 3-2 die Masse  $m_i$  der Komponente  $i$  aus der Fläche  $A_i$  ermittelt.

$$m_i = f_i \cdot A_i \cdot C \quad 3-2$$

Zur Ermittlung von relativen Signalkorrekturfaktoren wählt man einen beliebigen Standard und setzt dessen Signalkorrekturfaktor willkürlich auf 1. Anschließend analysiert man Mischungen aus dem Standard und verschiedenen Komponenten mit bekannter Massenzusammensetzung. Die gerätespezifische Konstante  $C$  ist hierbei für alle Komponenten gleich. Formt man also Gleichung 3-2 nach  $C$  um, erhält man für einen Standard  $S$  und eine Komponente  $i$  folgende Gleichungen:

$$C = \frac{m_s}{f_s \cdot A_s} \quad 3-3 \quad \text{und} \quad C = \frac{m_i}{f_i \cdot A_i} \quad 3-4$$

Nun können die Gleichungen 3-3 und 3-4 gleichgesetzt werden und man erhält nach dem Umformen Gleichung 3-5 zur Ermittlung des relativen Signalkorrekturfaktors der Komponente  $i$ .

$$f_i = f_s \cdot \left( \frac{A_s}{A_i} \right) \cdot \left( \frac{m_i}{m_s} \right) \quad 3-5$$

Die relativen Signalkorrekturfaktoren können für alle Komponenten berechnet oder, soweit vorhanden, aus der Literatur entnommen werden. Alle für diese Arbeit benötigten relativen Signalkorrekturfaktoren für den FID- und WLD-Detektor wurden aus Arbeiten von *W. A. Dietz* entnommen [82]. Relative Signalkorrekturfaktoren für Stoffe, welche nicht in dieser Publikation vorhanden sind, wurden entsprechend dem Konzept der „Effective Carbon Number“ ermittelt [83]. Der Massenanteil  $y_i$  einer Komponente  $i$  in einem Stoffgemisch kann nach Gleichung 3-6 berechnet werden.

$$y_i = \frac{f_i \cdot A_i}{\sum_j (f_j \cdot A_j)} \quad 3-6$$

Um die Messsignale von FID- und WLD-Detektor in Einklang zu bringen, wird vorausgesetzt, dass alle Komponenten gemäß dem Versuchsaufbau in gleicher Menge durch beide Detektoren strömen. Als Referenz wurde hierfür Methan verwendet, da es bei jeder Hydrierreaktion von Kohlendioxid entsteht und von beiden Detektoren analysiert werden kann. Folglich wurde als

Basis für die Berechnung der Massenverhältnisse  $\zeta$  je Detektor nicht die Summe der Komponenten verwendet, sondern die einzelnen Komponenten wurden nach Gleichung 3-7 relativ zu Methan berechnet.

$$\zeta_i = \frac{f_i \cdot A_i}{f_{\text{CH}_4} \cdot A_{\text{CH}_4}} \quad 3-7$$

Nun können die Massenverhältnisse von Kohlendioxid und Kohlenmonoxid aus dem WLD-Detektor mit den Massenverhältnissen der Kohlenwasserstoffe aus dem FID-Detektor normiert werden und es ergibt sich zur Berechnung der Massenanteile im Produktgasstrom Gleichung 3-8.

$$y_i = \frac{\zeta_i}{\sum_j (\zeta_j)} \quad 3-8$$

Zur Berechnung von Umsatz und Ausbeuten werden die Stoffmengenströme der einzelnen Komponenten im Produktgasstrom benötigt. Zunächst wird der Stoffmengenanteil  $x_i$  einer Komponente  $i$  nach Gleichung 3-9 berechnet.

$$x_i = \frac{\frac{y_i}{M_i}}{\sum_j \left( \frac{y_j}{M_j} \right)} \quad 3-9$$

Der Stoffmengenstrom von Kohlendioxid  $n_{\text{CO}_2,0}$  am Reaktoreingang ergibt sich nach Gleichung 3-10 aus dem Volumenstrom  $V_{\text{CO}_2,0}$  am Reaktoreingang und dem idealen Gasgesetz.

$$\dot{n}_{\text{CO}_2,0} = \frac{p_{\text{CO}_2,0} \cdot \dot{V}_{\text{CO}_2,0}}{R \cdot T} \quad 3-10$$

Nun werden die Stoffmengenanteile der einzelnen kohlenstoffhaltigen Komponenten mit dem Stoffmengenstrom von Kohlendioxid am Reaktoreingang multipliziert, um den Stoffmengenstrom  $n_i$  einer Komponente zu ermitteln (Gleichung 3-11).

$$\dot{n}_i = \dot{n}_{\text{CO}_2,0} \cdot x_i \cdot \frac{|V_{\text{CO}_2}|}{V_i} \quad 3-11$$

Der Umsatz von Kohlendioxid wird nach Gleichung 3-12 berechnet.

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2,0} - \dot{n}_{\text{CO}_2}}{\dot{n}_{\text{CO}_2,0}} \quad 3-12$$

Mit Hilfe von Gleichung 3-13 und Gleichung 3-14 werden die Ausbeuten beziehungsweise die Selektivitäten berechnet.

$$Y_P = \frac{\dot{n}_P \cdot |v_{\text{CO}_2}|}{\dot{n}_{\text{CO}_2,0} \cdot v_P} \quad 3-13$$

$$S_P = \frac{\dot{n}_P \cdot |v_{\text{CO}_2}|}{(\dot{n}_{\text{CO}_2,0} - \dot{n}_{\text{CO}_2}) \cdot v_P} \quad 3-14$$

#### **Ermittlung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit $\alpha$ / ASF-Diagramm**

Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit für die Fischer-Tropsch-Synthese wurde nach der von Anderson, Schulz und Flory beschriebenen Methode ermittelt [84]. Hierfür wurde die ASF-Gleichung angewendet (siehe Gleichung 3-15).

$$\log\left(\frac{\omega_n}{n}\right) = n \cdot \log \alpha + \text{Konstante} \quad 3-15$$

In dieser Gleichung stellt  $\omega_n$  den Massenanteil einer Kohlenwasserstofffraktion bezogen auf die Gesamtmasse der Kohlenwasserstoffe dar und  $n$  die Anzahl der C-Atome in der entsprechenden Kohlenwasserstofffraktion. Trägt man  $\log(\omega_n \cdot n^{-1})$  über  $n$  auf, kann über die Steigung der Geradengleichung  $\alpha$  ermittelt werden. Zur Berechnung von  $\alpha$  wurde die Geradengleichung in der Regel für Werte von  $n = 3$  bis 8 angepasst.

## 4. Einfluss der Aktivkomponente in der direkten CO<sub>2</sub>-Hydrierung

Die stoffliche Verwertung von Kohlendioxid stellt eine potenzielle Lösung von drei wesentlichen Problemen in der heutigen Zeit dar. Zum einen kann die globale Kohlendioxidbilanz positiv beeinflusst werden, zum anderen erhält man eine kostengünstige Rohstoffquelle. Des Weiteren besteht die Möglichkeit der Energiespeicherung in Form von chemischer Energie. Dies ist gerade für Deutschland wichtig, in dessen Zukunft die stark schwankende Stromproduktion der regenerativen Energien einen nicht unerheblichen Anteil stellen soll. Um die genannten drei Ziele erreichen zu können, ist der Einsatz von leistungsfähigen Katalysatoren zur stofflichen Umwandlung unumgänglich. In diesem Zusammenhang stellt die Überwindung der reaktionskinetischen Barriere das größte Hindernis dar. Zwei wichtige Einflussgrößen stellen hierbei die Wahl einer passenden Aktivkomponente und einer geeigneten Trägerstruktur dar. Wie in der Literaturübersicht bereits dargelegt, wurden bereits einige Aktivkomponenten und Trägersysteme untersucht, jedoch ist die Vergleichbarkeit der Katalysatoren nicht immer gegeben. Oft werden die katalytischen Untersuchungen mit stark unterschiedlichen Parametern wie Reaktionstemperatur, Reaktionsdruck, Verweilzeit und Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlendioxid durchgeführt. In nicht wenigen Fällen wird auch auf die Angabe von Umsätzen verzichtet und eine Produktionsrate angegeben, was die Vergleichbarkeit zusätzlich erschwert. Ähnlich sieht die Situation bei der Ermittlung von kinetischen Parametern aus. Hier werden kinetische Ansätze gewählt, welche für eine einzelne Reaktion oder Aktivkomponente optimiert wurden, sich jedoch nicht auf andere Systeme anwenden lassen.

Entsprechend sollen in den nachfolgenden Kapiteln die katalytischen Eigenschaften verschiedener Übergangsmetalle bei gleichen Reaktionsbedingungen untersucht werden. Die katalytischen Experimente wurden in einer Hochdruck-Strömungsapparatur unter praxisorientierten Versuchsbedingungen durchgeführt. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt hierbei auf wichtigen Versuchsparametern wie dem Laufzeitverhalten, der Reaktionstemperatur und der Verweilzeit.

### 4.1 Charakterisierung der Katalysatoren

Um Informationen über die Beschaffenheit und Eigenschaften der hergestellten Katalysatoren zu erlangen, wurden diese nach den in Kapitel 3.2 beschriebenen Methoden

charakterisiert. In diesem Unterkapitel werden die Ergebnisse der Charakterisierung dargestellt.

### N<sub>2</sub>-Physisorption

Die N<sub>2</sub>-Physisorptionsisothermen der in diesem Kapitel verwendeten Katalysatoren gleichen in Form und Verlauf der N<sub>2</sub>-Physisorptionsisotherme des verwendeten  $\gamma$ -Aluminiumoxids. Diese ist stellvertretend für alle verwendeten Materialien in Abbildung 4.1 dargestellt.

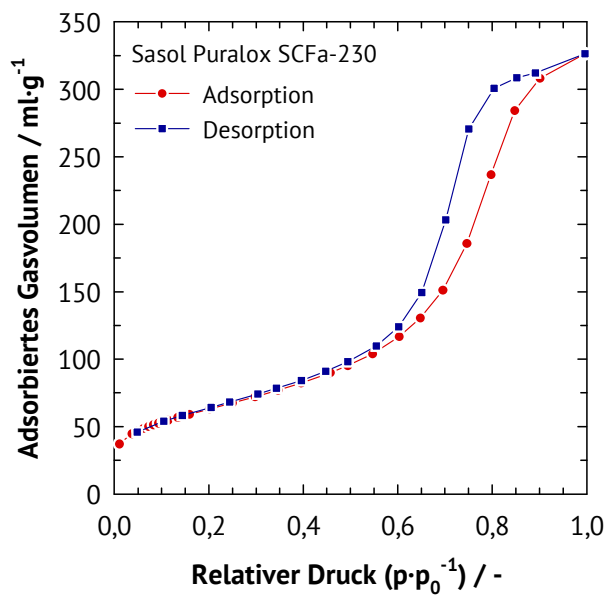


Abbildung 4.1: N<sub>2</sub>-Physisorptionsisotherme des verwendeten  $\gamma$ -Aluminiumoxids (Sasol Puralox SCFa-230).

Der Verlauf der N<sub>2</sub>-Physisorptionsisotherme entspricht nach IUPAC dem Typ IV mit einer Hysterese vom Typ H1. Dies ist charakteristisch für mesoporöse Materialien mit einer engen Porengrößenverteilung und zylindrischer Porengeometrie. Zur Ermittlung der Porengrößenverteilung eignet sich die Auswertung der Desorptionsisotherme nach Barrett Joyner und Halenda (BJH). Alle relevanten Informationen wie spezifische Oberfläche, totales Porenvolumen und modaler Porendurchmesser sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Bis auf kleine Abweichungen liegen die ermittelten Parameter für die Katalysatoren in der Größenordnung der ermittelten Parameter für das Trägermaterial Puralox SCFa-230.

Tabelle 4.1: Spezifische Oberflächen, spezifische Porenvolumina und modale Porendurchmesser der hergestellten Katalysatoren.

Katalysator	Me-Beladung	Spezifische Oberfläche	Spezifisches Porenvolumen	Modaler Porendurchmesser
	/ %	/ m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	/ ml·g <sup>-1</sup>	/ nm
Puralox SCFa-230	0,0	225	0,48	6,7
Co-Kat	5,0	225	0,51	6,6
Fe-Kat	5,0	200	0,44	6,7
Ir-Kat	0,5	215	0,49	6,4
Cu-Kat	5,0	190	0,44	6,5
Ni-Kat	5,0	205	0,44	6,4
Pd-Kat	0,5	260	0,56	6,6
Pt-Kat	0,5	235	0,52	6,7
Re-Kat	0,5	220	0,48	6,6
Rh-Kat	0,5	230	0,49	6,5
Ru-Kat	0,5	225	0,48	6,5

### Temperaturprogrammierte Reduktion

Die temperaturprogrammierten Reduktionen wurden durchgeführt, um Informationen zur Aktivierung der Katalysatoren zu erhalten. Gleichzeitig konnten Informationen zu möglichen Wechselwirkungen der Aktivkomponenten mit dem Träger gewonnen werden. Als Referenz wurden ebenfalls die entsprechenden Bulk-Metalloxide ohne Träger in einer temperaturprogrammierten Reduktion untersucht. Zur Herstellung der ungeträgerten Metalloxide wurden die korrespondierenden Metallsalze unter gleichen Bedingungen wie die Katalysatoren kalziniert. Die TPR-Profile der untersuchten Bulk-Metalloxide und der Katalysatoren sind in Abbildung 4.2 bis Abbildung 4.6 aufgetragen.

Für die Katalysatoren mit den Aktivkomponenten Kupfer, Iridium, Palladium, Platin, Rhodium und Ruthenium liegen die beobachteten Reduktionsmaxima unter 450 °C. Mit einer maximalen aus technischen Gründen vorgegebenen Reduktionstemperatur von 450 °C für die *in-situ* Reduktion werden die Aktivkomponenten vollständig reduziert. Für die Katalysatoren mit den Aktivkomponenten Cobalt, Eisen, Nickel und Rhenium liegen die Reduktionsmaxima teilweise oder vollständig über 450 °C. Die Reduktion von Metalloxiden ist im Wesentlichen kinetisch limitiert und hängt somit von der Reduktionstemperatur, der Reduktionszeit und dem

Wasserstoffpartialdruck ab [85]. Um die Oxide der zuvor genannten Metalle dennoch reduzieren zu können, wurden die Reduktionszeit und der Wasserstoffpartialdruck deutlich erhöht.

Beim Vergleich der Bulk-Metalloxide mit den entsprechenden geträgerten Metalloxiden können deutliche Unterschiede beobachtet werden. Die Ausnahmen bilden hier das trägerfreie Platin und Rhenium. Die verwendeten Metallsalze wurden während des Kalzinierens autoreduziert, sodass im TPR-Experiment keine Reduktion festgestellt werden konnte. Dies kann durch Wechselwirkungen zwischen dem Oxid der Aktivkomponente und dem Trägermaterial erklärt werden. Je nach der Art der Metalloxid-Träger-Wechselwirkung kann die Reduktion des Metalloxids gehemmt oder verstärkt werden. Diese Wechselwirkungen können beispielsweise mit Aluminiumoxid als Träger in der Bildung von Metallaluminaten resultieren [85].

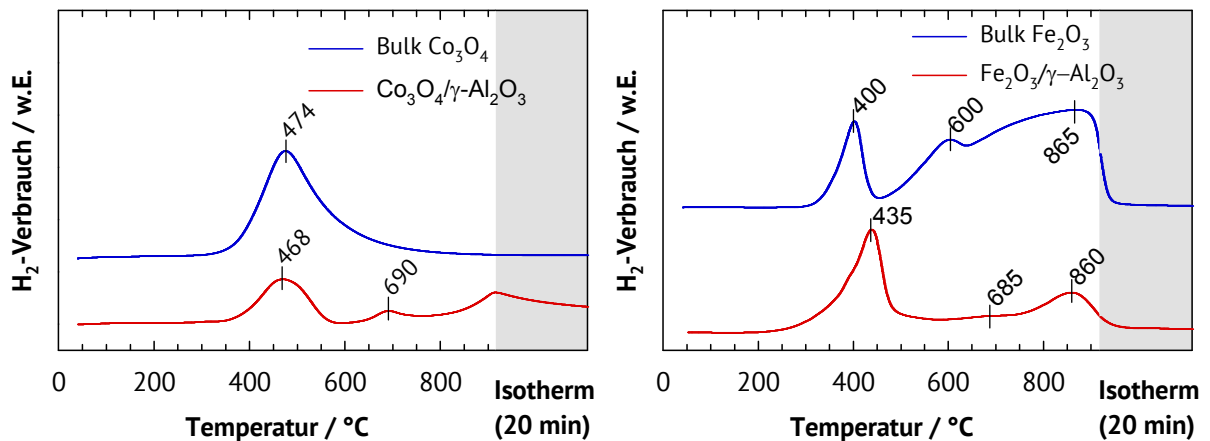


Abbildung 4.2: TPR-Profile von Co/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (links) und Fe/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rechts).

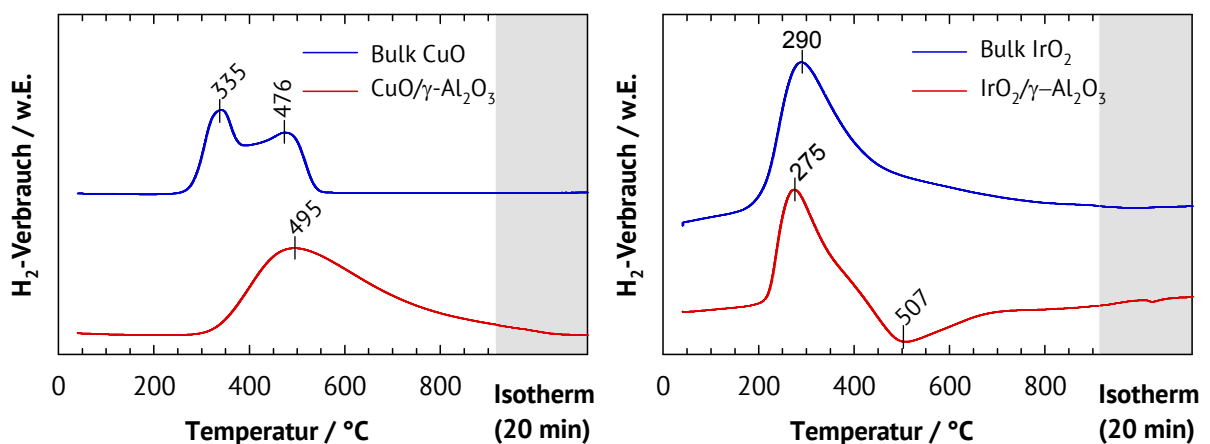


Abbildung 4.3: TPR-Profile von Cu/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (links) und Ir/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rechts).

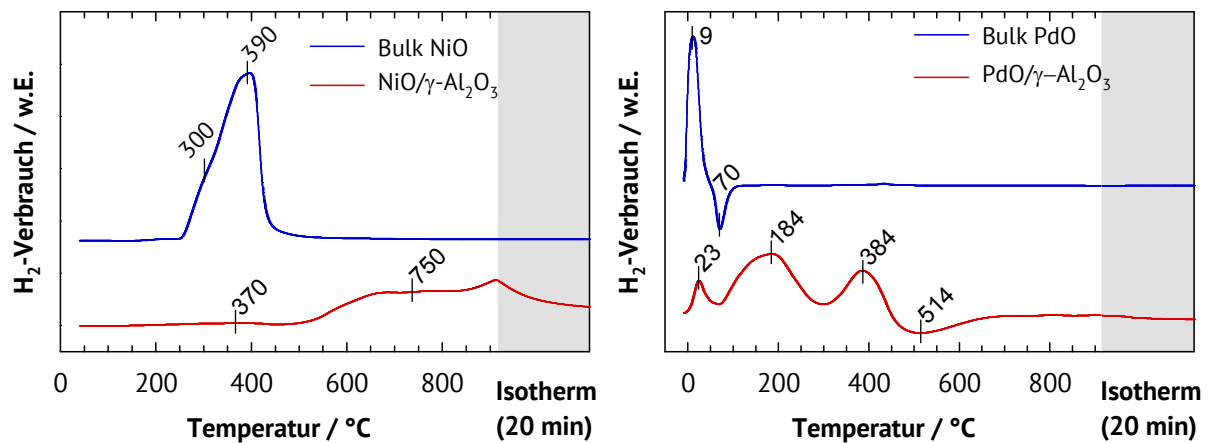


Abbildung 4.4: TPR-Profile von Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (links) und Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rechts).

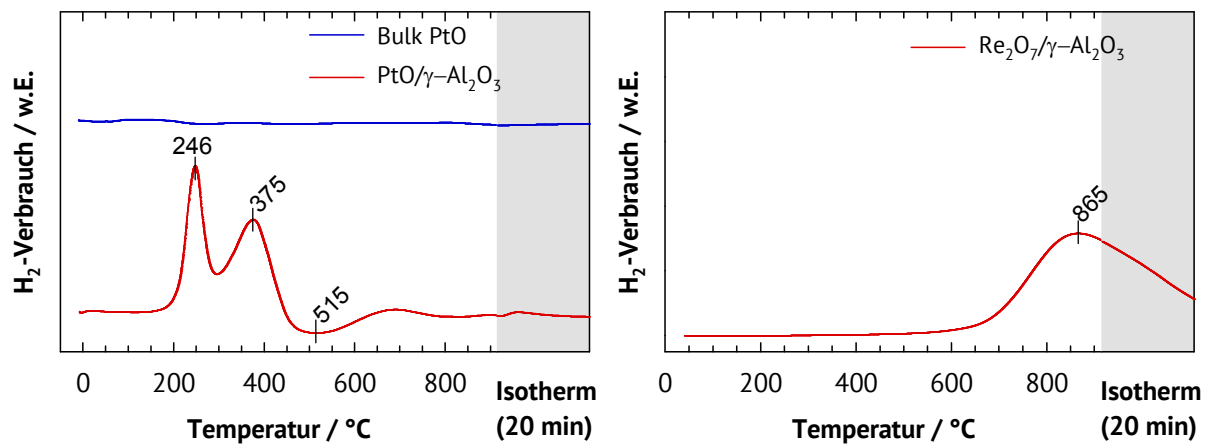


Abbildung 4.5: TPR-Profile von Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (links) und Re/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rechts).

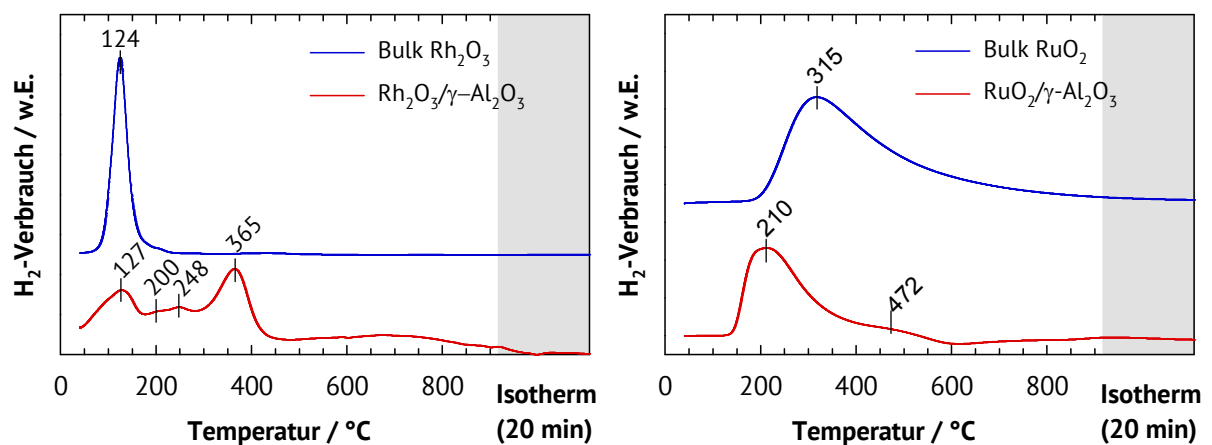


Abbildung 4.6: TPR-Profile von Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (links) und Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rechts).

Bei den Katalysatoren mit den Aktivkomponenten Cobalt, Nickel, Palladium und Rhodium entstehen im Vergleich zu den Bulk-Metalloxiden zusätzliche Reduktionsmaxima bei höheren Temperaturen, was auf Wechselwirkungen mit dem γ-Aluminiumoxid-Träger schließen lässt. Der



rhenumhaltige Katalysator zeigt ein einzelnes Reduktionsmaximum bei einer relativ hohen Temperatur von ca. 850 °C. Der Grund hierfür ist die Bildung von Aluminaten mit Rhenium [85]. Die Katalysatoren mit Iridium, Palladium und Platin weisen je einen negativen Peak auf. Hervorgerufen wird dieser durch das Freisetzen von adsorbiertem Wasserstoff nach der Reduktion. Dieser Effekt kann durch Wasserstoffübertragung (Spill-over-Effekt) auf den  $\gamma$ -Aluminiumoxid-Träger verstärkt werden. Bei Kupfer als Aktivkomponente wird aus zwei Reduktionsmaxima beim reinen Kupfer ein großer, breiter Peak, dessen Peakmaximum bei etwas höherer Temperatur liegt. Die untersuchten Aktivkomponenten scheinen während des Kalzinierens mit dem Aluminiumoxid des Trägers neue Spezies zu bilden. In der Literatur werden diese Spezies in der Regel als Aluminate beschrieben [85]. Für die Bildung solcher Spezies liegen auch optische Indizien vor. Die Farben der Katalysatoren unterscheiden sich zum Teil erheblich von den Farben der entsprechenden Metalloxide der Aktivkomponenten. Als Beispiel sind hier Kupfer, Palladium oder Platin zu nennen, deren Oxide das Farbspektrum von Braun bis Schwarz abdecken. Der kupferhaltige Katalysator weist eine türkise Farbe auf, der palladiumhaltige Katalysator eine beige Farbe und der platinhaltige Katalysator ist weiß. Die Bildung von Metallaluminaten kann einen Einfluss auf die Katalyse haben, da zusätzliche Spezies vorhanden sind, welche eine eigene katalytische Aktivität besitzen. Außerdem kann die Aktivkomponente in den Metallaluminaten infolge einer verminderten Reduzierbarkeit für die Katalyse nicht zur Verfügung stehen.

#### 4.2 Katalytische Eigenschaften

Zunächst wurde das Laufzeitverhalten der Katalysatoren untersucht, um Informationen über eine mögliche Katalysatordeaktivierung zu erhalten. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 4.7 und Abbildung 4.8 dargestellt. In den ersten 2 h der Laufzeituntersuchung ist bei allen Katalysatoren eine signifikante Abnahme des Umsatzes von Kohlendioxid zu beobachten. Dies liegt vermutlich nicht an einem Verlust der katalytischen Aktivität der Katalysatoren, sondern an der Mess- und Auswertemethode der katalytischen Experimente. Zu Beginn der Laufzeituntersuchung wird mit Hilfe des Gaschromatographen weniger Gesamt-Kohlenstoff und Kohlendioxid detektiert, als im stationären Zustand. Wahrscheinlich adsorbieren die Katalysatoren einen Teil des Kohlendioxids aus dem Eduktgas und der Umsatz erscheint dadurch größer als er tatsächlich ist. Nach den ersten 2 h ist der Rückgang der Aktivität über den betrachteten Zeitraum bei allen Katalysatoren gering. Jedoch kann man erkennen, dass die

Katalysatoren unterschiedlich schnell desaktivieren. Der Grad der Desaktivierung wurde mithilfe der Geradengleichung ab einer Laufzeit von 4,5 h Laufzeit ermittelt. Die Ergebnisse sind in den Diagrammen angegeben. Der Rückgang der Aktivität mit der Laufzeit ist bei dem cobalthaltigen Katalysator mit 0,44 %·h<sup>-1</sup> am größten und bei dem nickelhaltigen Katalysator mit 0,03 %·h<sup>-1</sup> am niedrigsten.

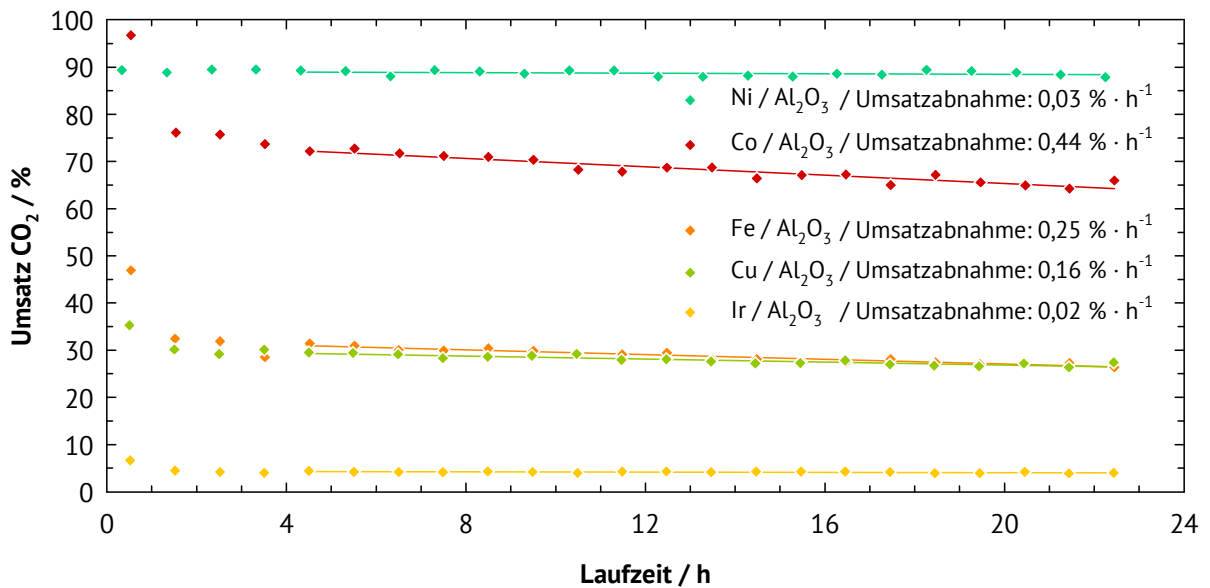


Abbildung 4.7: Laufzeitverhalten verschiedener Katalysatoren bei der Hydrierung von Kohlendioxid unter konstanten Reaktionsbedingungen:  $T_r = 350\text{ °C}$ ,  $p_R = 20\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,5\text{ g}$ ,  $W_{\text{Kat}}/F_{\text{CO}_2} = 37,4\text{ g·h·mol}^{-1}$ ,  $\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 4:1$ .

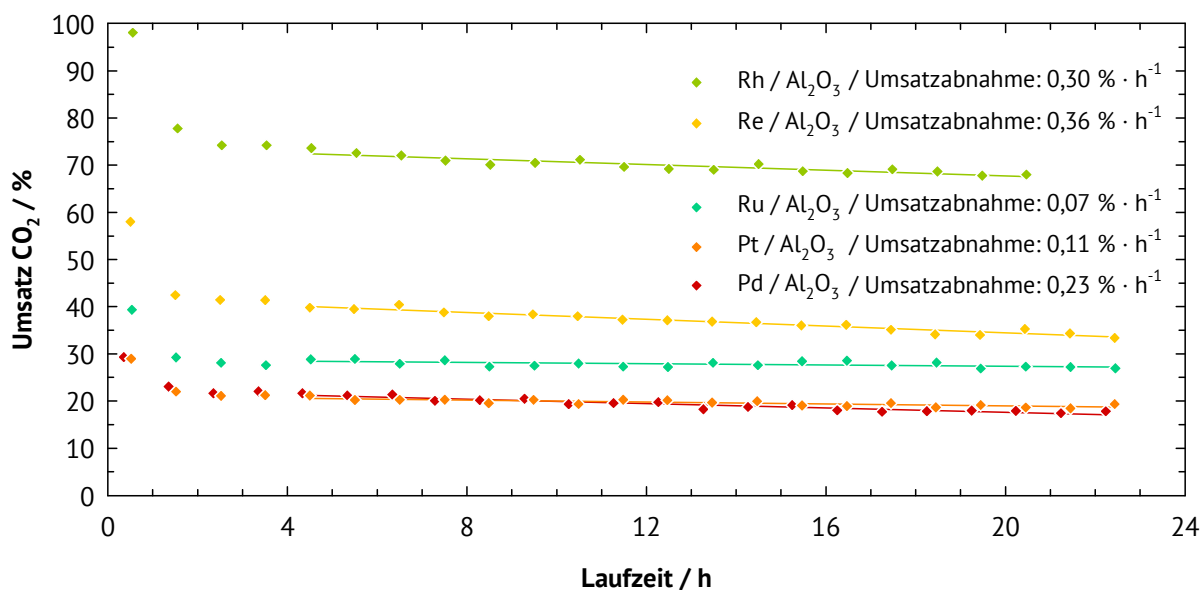


Abbildung 4.8: Laufzeitverhalten verschiedener Katalysatoren bei der Hydrierung von Kohlendioxid unter konstanten Reaktionsbedingungen:  $T_r = 350\text{ °C}$ ,  $p_R = 20\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,5\text{ g}$ ,  $W_{\text{Kat}}/F_{\text{CO}_2} = 37,4\text{ g} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 4:1$ .

Umsätze und Ausbeuten an den untersuchten Katalysatoren, jeweils für den letzten Messpunkt der Laufzeitmessung, sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Die Produktspektren der direkten Hydrierung von Kohlendioxid an den Katalysatoren werden weiter unten bei den temperatur- und verweilzeitabhängigen Untersuchungen näher diskutiert.

Tabelle 4.2: Umsätze und Ausbeuten am jeweils letzten Messpunkt der Laufzeitmessung.

Katalysator	$X_{\text{CO}_2}$ / %	$Y_{\text{CO}}$ / %	$Y_{\text{CH}_4}$ / %	$Y_{\text{C}_2+\text{KWS}}$ / %	$Y_{\text{CH}_3\text{OH}}$ %
Co/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66,1	2,1	63,1	0,9	-
Fe/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,4	6,5	10,4	9,4	0,1
Ir/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,1	3,6	0,5	-	-
Cu/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,1	34,2	0,3	-	0,6
Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	87,9	0,5	87,4	-	-
Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,9	9,9	7,0	1,0	-
Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,5	17,3	2,2	-	-
Re/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,5	6,2	25,8	1,5	-
Rh/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68,0	0,8	67,2	-	-
Ru/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,0	0,8	26,2	-	-

Im Folgenden werden mögliche Desaktivierungsmechanismen an den Katalysatoren stellvertretend für alle nachfolgenden Untersuchungen im Detail diskutiert. In der heterogenen Katalyse sind vier Arten der Katalysatordeaktivierung bekannt [86]:

- Ablagerung von Koks auf der Aktivkomponente und Blockierung der aktiven Zentren.
- Thermisches Sintern der Aktivkomponente mit Verlust der spezifischen Metalloberfläche.
- Vergiftung durch chemische Reaktion mit der Aktivkomponente.
- Verlust der Aktivkomponente durch Austrag über die Gasphase.

Eine eventuelle Ablagerung von Koks auf der Aktivkomponente wurde mittels thermogravimetrischer Analyse untersucht. Neben einem möglichen exothermen Abbrennen von Koks sind zwei weitere Effekte zu beobachten, welche sich insgesamt überlagern können. Ein Effekt, der auftreten kann, ist die Oxidation der Aktivkomponente, die zu einer exothermen Massenzunahme führt. Hierbei hängt die Oxidationstemperatur vom eingesetzten Metall ab. Ein zweiter Effekt ist die Kondensation von Hydroxylgruppen des  $\gamma$ -Aluminiumoxid-Trägers. Beobachtet werden kann dies durch eine endotherme Massenabnahme über einen weiten Temperaturbereich bis 900 °C [87]. In Abbildung 4.9 und Abbildung 4.10 sind exemplarisch die thermogravimetrischen Analysen der Katalysatoren mit Kupfer, Eisen und Rhodium sowie des reinen  $\gamma$ -Aluminiumoxid-Trägers dargestellt. Die Auswahl der Katalysatoren beinhaltet je einen Stellvertreter für die RWGS-Reaktion, die Methanisierungsreaktion und die Fischer-Tropsch-

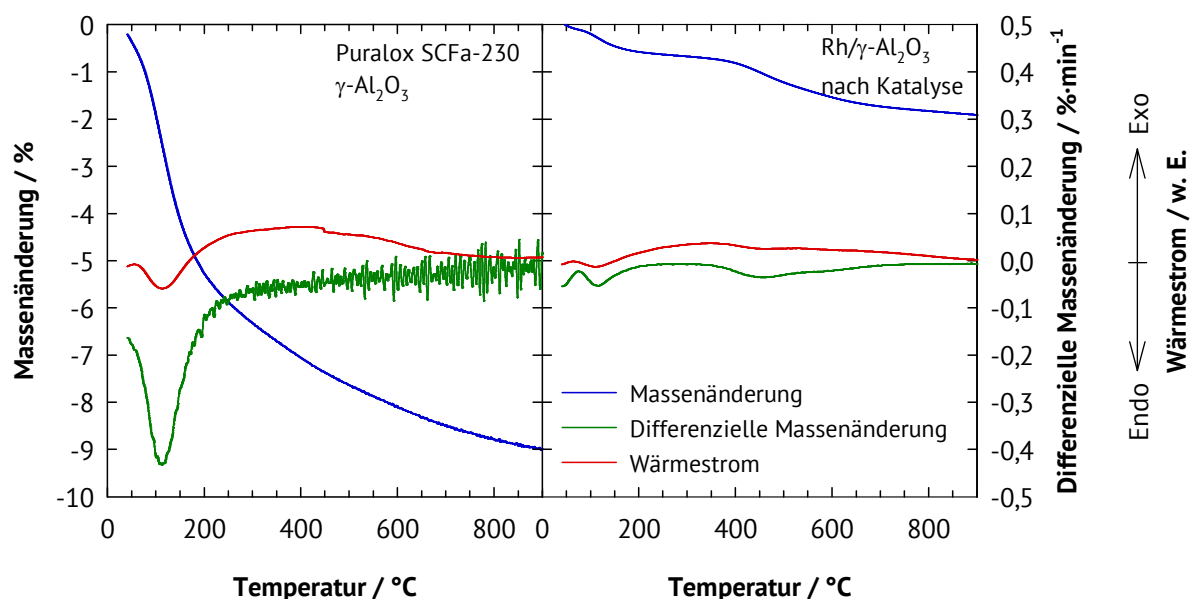


Abbildung 4.9: TGA vom Träger und von Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Synthese. In der TGA des  $\gamma$ -Aluminiumoxid-Trägers ist die Desorption von adsorbiertem Wasser bis ca. 200 °C zu beobachten, darüber hinaus findet die Kondensation von Hydroxylgruppen bis 900 °C statt. Beide Effekte sind in einer weniger stark ausgeprägten Form bei den Metall-Träger-Katalysatoren zu finden. Bei den Katalysatoren auf Basis von Kupfer und Eisen ist eine Oxidation der Aktivkomponente zu sehen. Diese findet für Kupfer bei ca. 180 °C, für Eisen bei ca. 300 °C statt. Bei Rhodium kann unter den angewandten Bedingungen maximal eine Oxidation der äußeren Oberfläche stattfinden und ist dementsprechend nicht eindeutig zuzuordnen [88]. Ein erkennbares Abbrennen von Koks ist bei den untersuchten Katalysatoren nicht zu beobachten. Geringe Mengen von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen können jedoch nicht ausgeschlossen werden. Eine Desaktivierung der Katalysatoren durch Ablagerungen von Koks kann demnach mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.

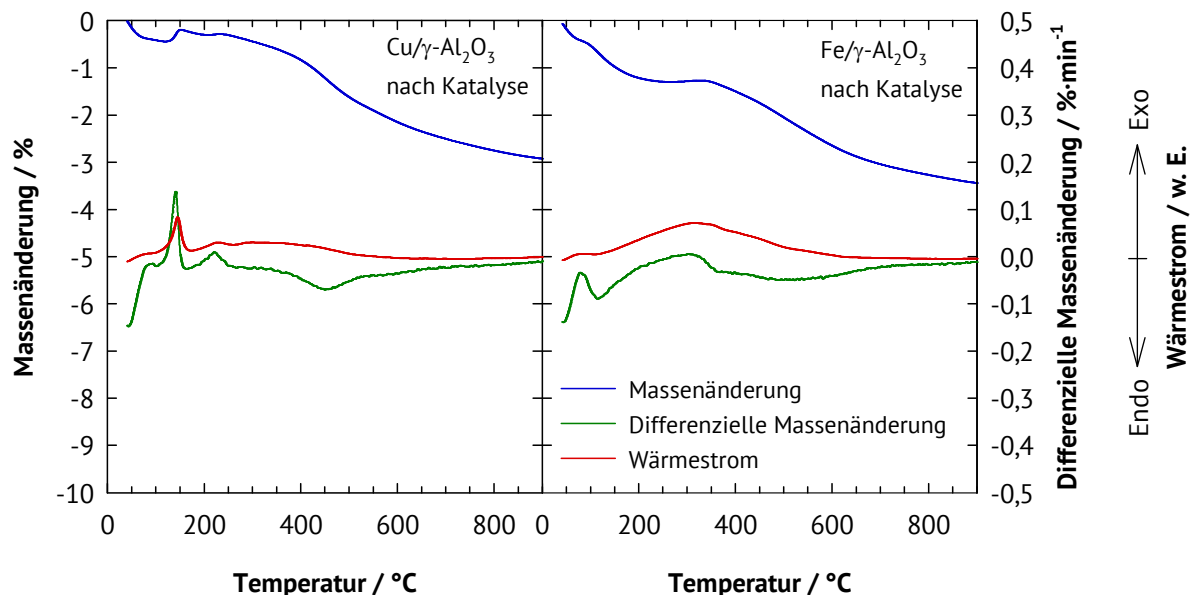


Abbildung 4.10: TGA von Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und von Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Der mögliche Verlust der katalytischen Aktivität durch thermisches Sintern der Aktivkomponente wurde exemplarisch mit den palladium- und platinhaltigen Katalysatoren untersucht. Durch Einsatz der H<sub>2</sub>-Chemisorption wurden die Dispersion, die Clustergröße und die spezifische Oberfläche der frisch reduzierten und der gebrauchten Katalysatoren bestimmt. Die Resultate sind in Tabelle 4.3 aufgeführt. Die Unterschiede zwischen den frischen und den gebrauchten Katalysatoren sind deutlich zu erkennen. Die Dispersion der Metalle ist nach dem katalytischen Experiment deutlich geringer. Dies führt bei dem palladiumhaltigen Katalysator zu einer Erhöhung der Clustergröße um den Faktor sechs, bei dem platinhaltigen Katalysator um den Faktor zwei. Dementsprechend ist ein deutlicher Rückgang der spezifischen Metall-

oberfläche zu beobachten. Die Metalldispersion von über 100 % an dem frischen palladiumhaltigen Katalysator ist auf eine Stöchiometrie von Wasserstoff zu Metall > 1 bei hohen Dispersionen zurückzuführen [81]. Der hohe Verlust der Metalldispersion steht zwar nicht im Verhältnis zum Umsatzrückgang während der Laufzeitmessung, kann jedoch als Erklärung hierfür herangezogen werden.

Tabelle 4.3: Ergebnisse der H<sub>2</sub>-Chemisorption.

Katalysator	Adsorbierte H <sub>2</sub> -Stoffmenge / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	Dispersion / %	Clustergröße / nm	A <sub>spez, Metall</sub> / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , frisch	24,3	104	1,1	465
Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , nach Katalyse	4,2	18	6,2	80
Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , frisch	11,8	92	1,2	230
Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , nach Katalyse	6,9	54	2,1	135

#### Temperatur- und verweilzeitabhängige Katalyse

Zunächst werden das Leerrohr und das Trägermaterial Puralox SCFa-230 als Referenz untersucht. Anschließend werden die Ergebnisse der Katalyse in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur und der modifizierten Verweilzeit für die einzelnen Aktivkomponenten dargestellt und analysiert.

#### Leerrohr und Trägermaterial Puralox SCFa-230

Bei der Hydrierung von Kohlendioxid im Leerrohr kann ein steigender Umsatz ab 350 °C beobachtet werden. Der Umsatz-Anstieg ist schwach ausgeprägt: Er beträgt bei 400 °C 3,9 % und bei 450 °C 10,4 %. Das Hauptprodukt ist Kohlenmonoxid, in geringen Mengen kann auch Methan nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 4.11). Es konnte nicht geklärt werden, ob die Aktivität im Leerrohr durch einen katalytischen Einfluss des Reaktormaterials oder durch eine thermische Reaktion hervorgerufen wird. Die katalytische Aktivität des Trägermaterials Puralox SCFa-230 für die Hydrierung von Kohlendioxid ist etwas ausgeprägter. Hier ist eine Zunahme des Umsatzes bereits ab 300 °C zu beobachten. Er beträgt ca. 25 % bei einer Reaktionstemperatur von 450 °C. Auch hierbei stellt Kohlenmonoxid das Hauptprodukt dar, während Methan nur in geringen Mengen nachweisbar ist (vgl. Abbildung 4.11).

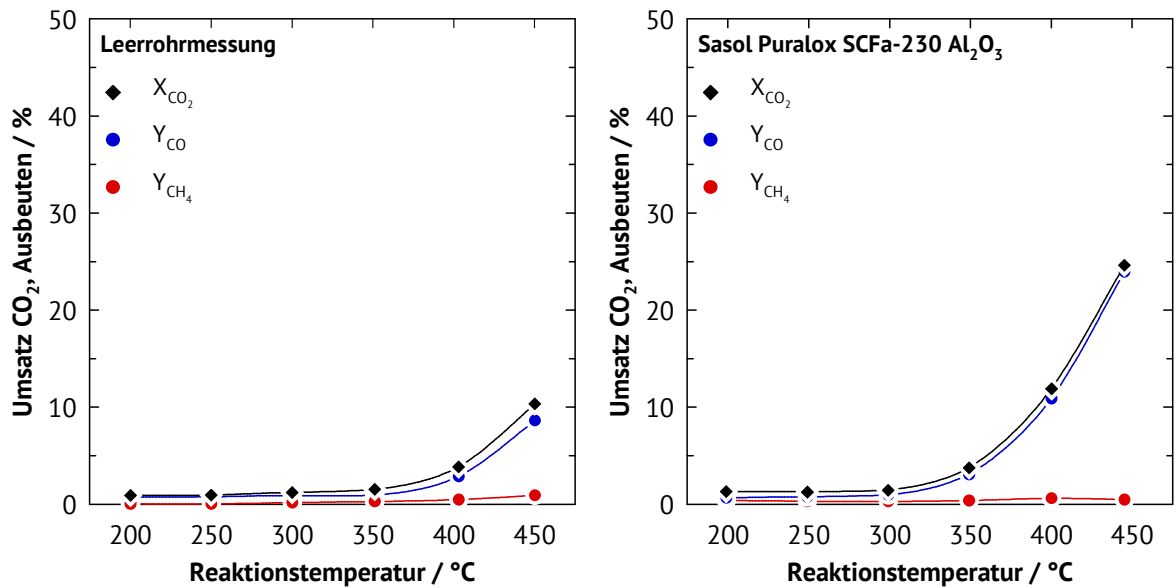


Abbildung 4.11: Referenzmessung zur Hydrierung von Kohlendioxid im Leerrohr ohne Katalysator (links) und am reinen Trägermaterial Puralox SCFa-230. Reaktionsbedingungen:  $p_R = 20$  bar,  $m_{\text{Kat}} = 0,5$  g,  $W_{\text{Kat}}/F_{\text{CO}_2} = 37,4$  g·h·mol<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> = 4:1.

### Kupfer

Die Ergebnisse der katalytischen Untersuchungen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und der modifizierten Verweilzeit an 5 Gew.-% Kupfer auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Zu Beginn steigt der Umsatz von Kohlendioxid mit steigender

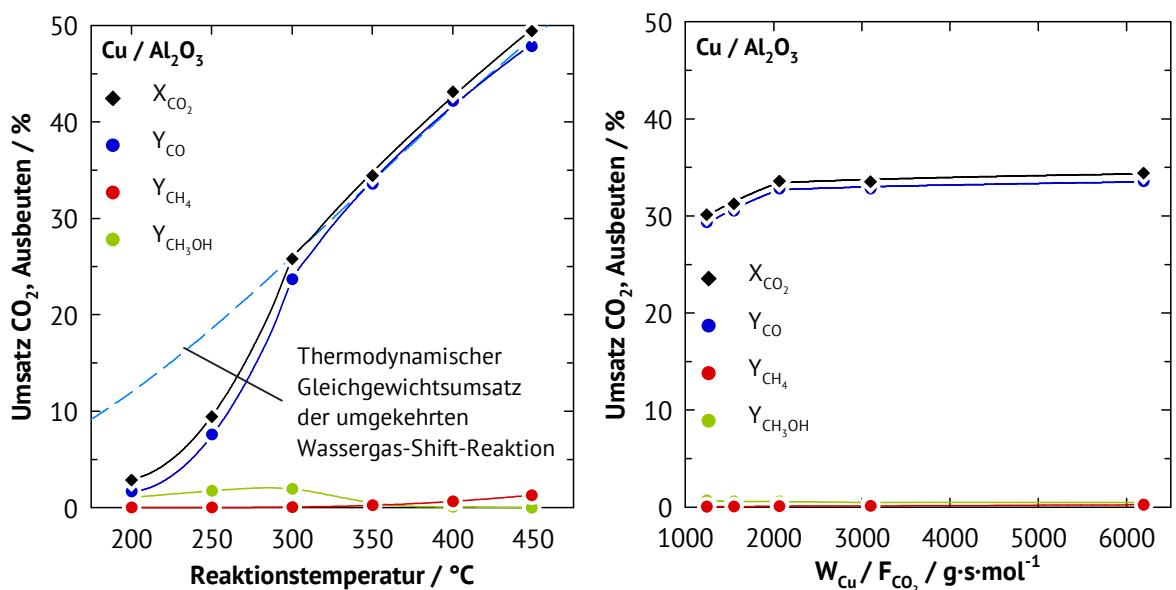


Abbildung 4.12: Temperatur- und verweilzeitabhängige Hydrierung von Kohlendioxid am kupferhaltigen Katalysator. Reaktionsbedingungen:  $p = 20$  bar,  $m_{\text{Kat}} = 0,5$  g, H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> = 4:1,  $W_{\text{Cu}}/F_{\text{CO}_2} = 6400$  g·s·mol<sup>-1</sup> (Diagramm links),  $T_R = 350$  °C (Diagramm rechts).

Reaktionstemperatur bis 300 °C stark an. Bis zu dieser Reaktionstemperatur ist die Reaktion kinetisch kontrolliert. Danach ist der thermodynamische Gleichgewichtsumsatz für die umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion erreicht und die Reaktion ist thermodynamisch kontrolliert. Das Hauptprodukt ist Kohlenmonoxid, als Nebenprodukte treten Methanol bis zu einer Reaktionstemperatur von 350 °C und in geringen Mengen Methan ab 300 °C auf. Eine Änderung der modifizierten Verweilzeit führt in einem weiten Bereich zu keiner signifikanten Änderung des Umsatzes von Kohlendioxid. Da hier eine thermodynamische Limitierung vorliegt, muss bei einer späteren kinetischen Betrachtung die modifizierte Verweilzeit deutlich unter 2000 g·h·mol<sup>-1</sup> gewählt werden.

## Nickel

In Abbildung 4.13 sind die Resultate der katalytischen Umwandlung in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und der modifizierten Verweilzeit an 5 Gew.-% Nickel auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid dargestellt. Der Umsatz von Kohlendioxid zeigt in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur einen s-förmigen Verlauf, welcher sich bei einer Reaktionstemperatur von 450 °C am thermodynamischen Gleichgewichtsumsatz der Methanisierungsreaktion orientiert. Das Hauptprodukt stellt Methan dar, zusätzlich sind noch geringe Mengen an Kohlenmonoxid im Produktgasstrom nachweisbar. Wird die modifizierte Verweilzeit verringert, so sinkt erwartungsgemäß der Umsatz an Kohlendioxid. Da sich der Umsatz von Kohlendioxid sehr nahe

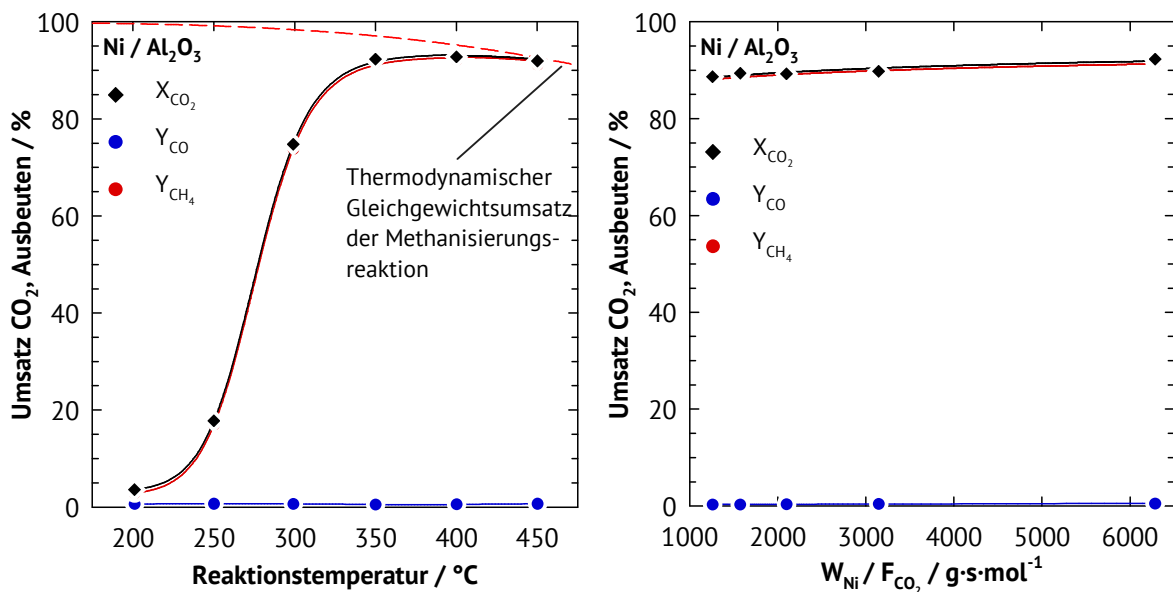


Abbildung 4.13: Temperatur- und verweilzeitabhängige Hydrierung von Kohlendioxid am nickelhaltigen Katalysator. Reaktionsbedingungen:  $p_R = 20$  bar,  $m_{Kat} = 0,5$  g,  $H_2:CO_2 = 4:1$ ,  $W_{Ni}/F_{CO_2} = 6400$  g·s·mol<sup>-1</sup> (Diagramm links),  $T_R = 350$  °C (Diagramm rechts).



am thermodynamischen Gleichgewichtsumsatz befindet, ist diese Änderung jedoch nur sehr schwach ausgeprägt. Bei einer späteren kinetischen Betrachtung muss die modifizierte Verweilzeit deutlich unter 1000 g·h·mol<sup>-1</sup> gewählt werden.

## Eisen

Der Umsatz von Kohlendioxid an 5 Gew.-% Eisen auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid zeigt in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur einen s-förmigen Verlauf (vgl. Abbildung 4.14). Die Hauptprodukte sind Kohlenmonoxid, Methan und C<sub>2</sub>+-Kohlenwasserstoffe. Im Produktgasstrom sind Kohlenwasserstoffe bis C<sub>9</sub> nachweisbar. Als Nebenprodukt tritt Methanol in geringen Mengen auf. Die Kohlenwasserstoffe werden vermutlich durch die Hydrierung von Kohlenmonoxid gebildet. Letzteres wird in einem vorgelagerten Reaktionsschritt durch die umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion gebildet. Dementsprechend ist im Vergleich zu den Ausbeuten der Kohlenwasserstoffe bis zu einer Reaktionstemperatur von 400 °C die Bildung von Kohlenmonoxid weniger stark ausgeprägt. Erst bei 450 °C nehmen die Ausbeuten der C<sub>2</sub>+-Kohlenwasserstoffe ab und dementsprechend die Ausbeute von Kohlenmonoxid stärker zu.

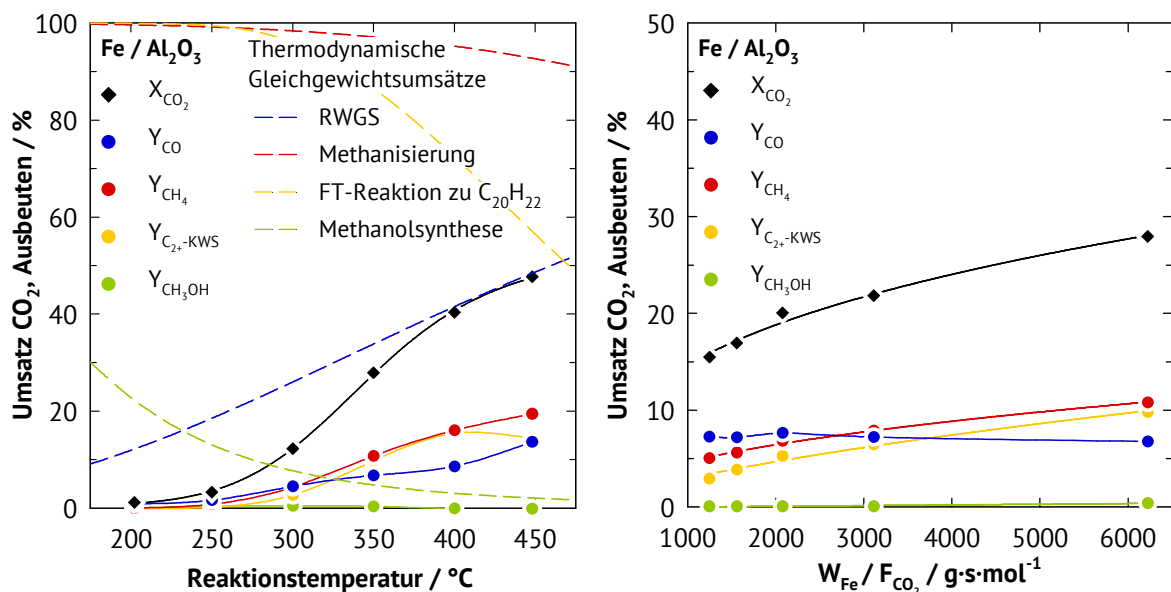


Abbildung 4.14: Temperatur- und verweilzeitabhängige Hydrierung von Kohlendioxid am eisenhaltigen Katalysator. Reaktionsbedingungen:  $p_R = 20$  bar,  $m_{Kat} = 0,5$  g,  $H_2:CO_2 = 4:1$ ,  $W_{Fe}/F_{CO_2} = 6400$  g·s·mol<sup>-1</sup> (Diagramm links),  $T_R = 350$  °C (Diagramm rechts).

Eine Verringerung der modifizierten Verweilzeit führt gemäß einer kinetisch kontrollierten Reaktion zu einem niedrigeren Umsatz von Kohlendioxid, wobei die Ausbeuten der Kohlenwasserstoffe zugunsten von Kohlenmonoxid abnehmen (vgl. Abbildung 4.14). Der

Umsatzverlauf bei variiert modifizierter Verweilzeit ist nicht linear. Dies ist typisch für einen Festbettreaktor (Integralreaktor) mit Konzentrationsprofil entlang der Katalysatorschüttung.

### Rhodium

Die Ergebnisse der Katalyse in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und der modifizierten Verweilzeit an 0,5 Gew.-% Rhodium auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid sind in Abbildung 4.15 dargestellt. Der Umsatz nähert sich bei einer Reaktionstemperatur von 400 °C dem thermodynamischen Gleichgewichtsumsatz an. Der Umsatz bei 450 °C liegt, bedingt durch die thermodynamische Limitierung, geringfügig niedriger als bei 400 °C. Methan stellt mit einer sehr hohen Selektivität das Hauptprodukt dar. Als Nebenprodukt ist Kohlenmonoxid im Produktgasstrom nachweisbar. Eine Verringerung der modifizierten Verweilzeit führt zu keiner Änderung des Umsatzes von Kohlendioxid. In dem untersuchten Bereich ist der Umsatz thermodynamisch und nicht kinetisch kontrolliert, dies muss bei den späteren kinetischen Untersuchungen berücksichtigt werden.

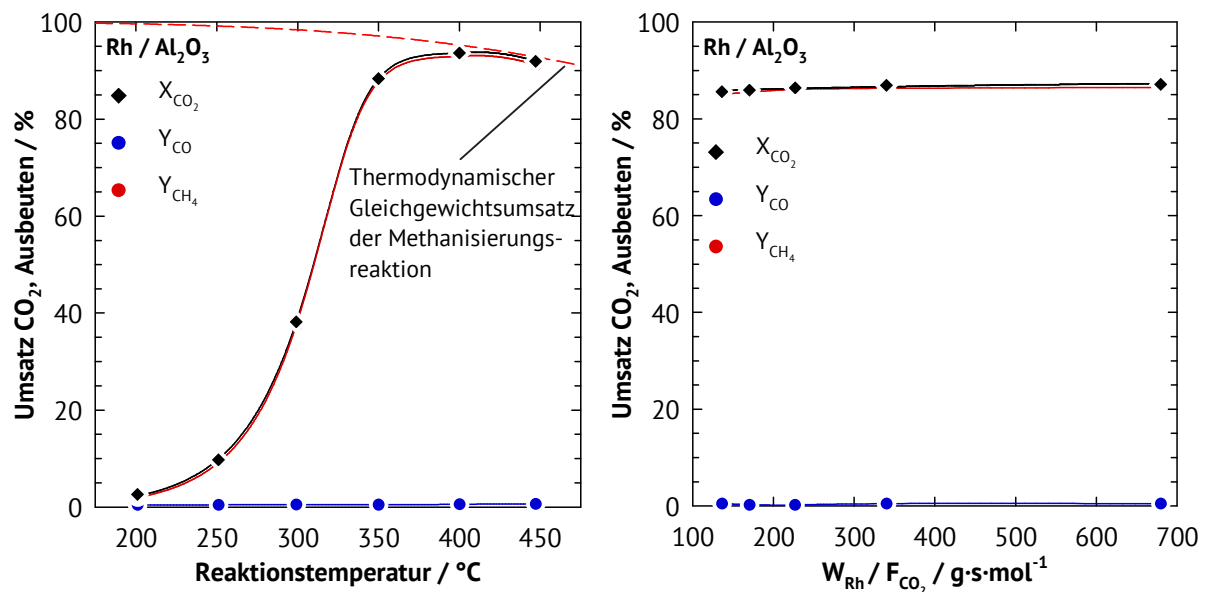


Abbildung 4.15: Temperatur- und verweilzeitabhängige Hydrierung von Kohlendioxid am rhodiumhaltigen Katalysator. Reaktionsbedingungen:  $p_R = 20$  bar,  $m_{Kat} = 0,5$  g,  $H_2:CO_2 = 4:1$ ,  $W_{Rh}/F_{CO_2} = 670$  g·s·mol<sup>-1</sup> (Diagramm links),  $T_R = 350$  °C (Diagramm rechts).

### Ruthenium

In Abbildung 4.16 sind die Resultate der katalytischen Umwandlung in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und der modifizierten Verweilzeit an 0,5 Gew.-% Ruthenium auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid dargestellt. Das Hauptprodukt der Hydrierung von Kohlendioxid an Ruthenium

ist Methan, als Nebenprodukt ist in geringen Mengen Kohlenmonoxid im Produktgasstrom nachweisbar. Der thermodynamische Gleichgewichtsumsatz der Methanisierung wird nicht erreicht. In der klassischen Fischer-Tropsch-Synthese mit Kohlenmonoxid werden an rutheniumhaltigen Katalysatoren C<sub>2</sub>+-Kohlenwasserstoffe gebildet, diese können bei der Katalyse mit Kohlendioxid nicht beobachtet werden. Bei einer Verringerung der modifizierten Verweilzeit sinkt erwartungsgemäß der Umsatz von Kohlendioxid. Dies geschieht hauptsächlich auf Kosten der Methanausbeute.

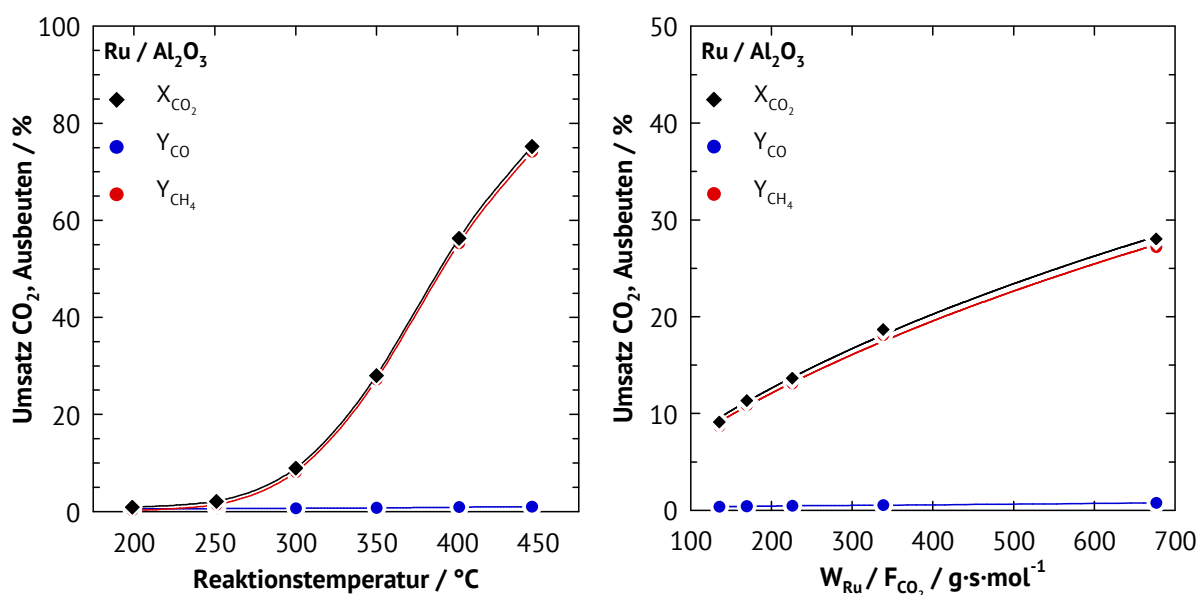


Abbildung 4.16: Temperatur- und verweilzeitabhängige Hydrierung von Kohlendioxid am rutheniumhaltigen Katalysator. Reaktionsbedingungen:  $p_R = 20$  bar,  $m_{Kat} = 0,5$  g,  $H_2:CO_2 = 4:1$ ,  $W_{Ru}/F_{CO_2} = 670$  g·s·mol<sup>-1</sup> (Diagramm links),  $T_R = 350$  °C (Diagramm rechts).

### Cobalt

Die Resultate der katalytischen Umwandlung in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und der modifizierten Verweilzeit an 5 Gew.-% Cobalt auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid sind in Abbildung 4.17 dargestellt. Das Hauptprodukt der Hydrierung von Kohlendioxid ist Methan. Als Nebenprodukte treten geringe Mengen an Kohlenmonoxid, Ethan sowie Propan auf. Auch an dem cobalthaltigen Katalysator wird der thermodynamische Gleichgewichtsumsatz der Methanisierung nicht erreicht. Eine Absenkung der modifizierten Verweilzeit führt gemäß einer kinetisch kontrollierten Reaktion zu niedrigeren Umsätzen von Kohlendioxid, wobei sich die Selektivitäten leicht in Richtung Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe verschieben.

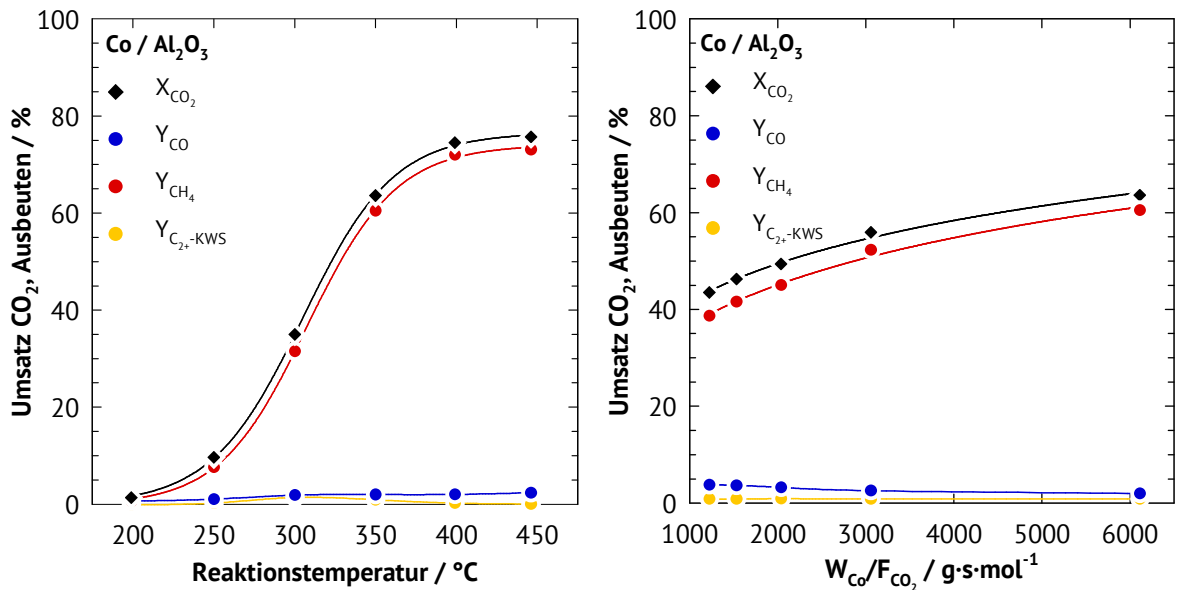


Abbildung 4.17: Temperatur- und verweilzeitabhängige Hydrierung von Kohlendioxid am cobalthaltigen Katalysator. Reaktionsbedingungen:  $p_R = 20$  bar,  $m_{Kat} = 0,5$  g,  $H_2:CO_2 = 4:1$ ,  $W_{Co}/F_{CO_2} = 6400$  g·s·mol<sup>-1</sup> (Diagramm links),  $T_R = 350$  °C (Diagramm rechts).

## Rhenium

Das Hauptprodukt der Hydrierung von Kohlendioxid an 0,5 Gew.-% Rhenium auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid stellt Methan dar (vgl. Abbildung 4.18). Im Vergleich zu den vorherigen Katalysatoren mit ausgeprägter Aktivität für die Methanisierung werden hier deutliche Mengen

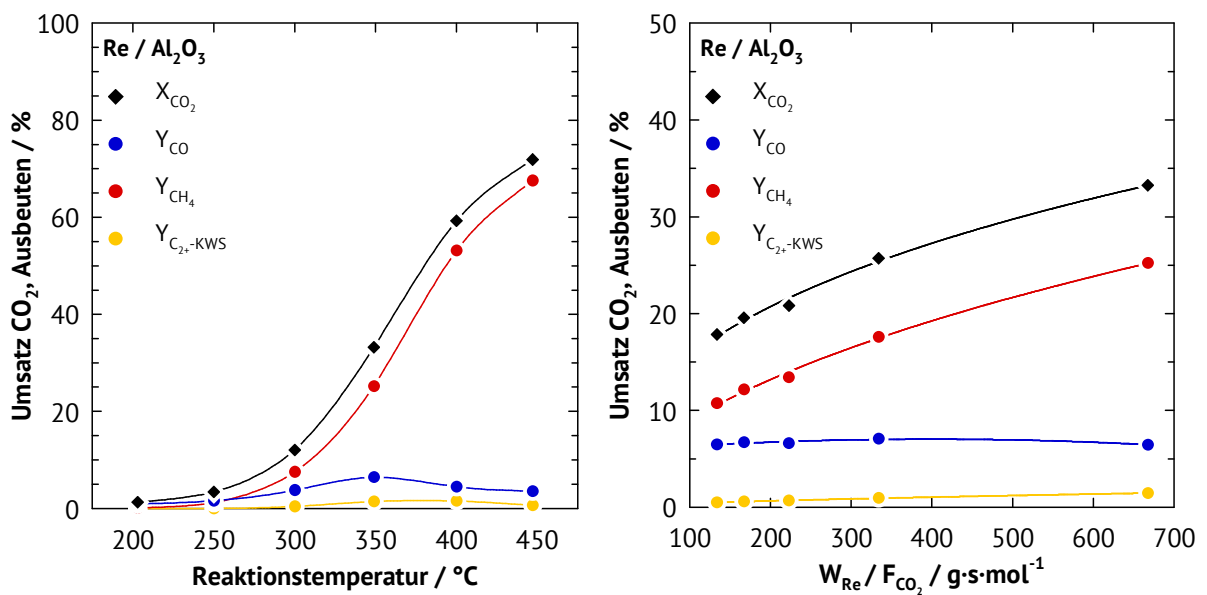


Abbildung 4.18: Temperatur- und verweilzeitabhängige Hydrierung von Kohlendioxid an dem rheniumhaltigen Katalysator. Reaktionsbedingungen:  $p = 20$  bar,  $m_{Kat} = 0,5$  g,  $H_2:CO_2 = 4:1$ ,  $W_{Re}/F_{CO_2} = 670$  g·s·mol<sup>-1</sup> (Diagramm links),  $T_R = 350$  °C (Diagramm rechts).

Kohlendioxid und C<sub>2</sub>+-Kohlenwasserstoffe gebildet. Die Ausbeuten beider Nebenprodukte erreichen bei 350 °C ihr Maximum und nehmen mit steigender Reaktionstemperatur wieder ab. Eine Verringerung der modifizierten Verweilzeit führt erwartungsgemäß zu einer Verringerung des Umsatzes (vgl. Abbildung 4.18). Die Bildung von Methan wird hierdurch am stärksten beeinflusst.

### Palladium

In Abbildung 4.19 sind die Ergebnisse der katalytischen Umwandlung in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und der modifizierten Verweilzeit an 0,5 Gew.-% Palladium auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid dargestellt. Der Verlauf des Umsatzes nimmt in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur keinen s-förmigen Verlauf an, d.h. er strebt bis zu der maximalen Reaktionstemperatur von 450 °C keinen Grenzwert an. Die Hauptprodukte sind je nach Reaktionstemperatur Kohlenmonoxid oder Methan. Im Vergleich zu der Katalyse an dem cobalthaltigen Katalysator treten hier deutlich mehr Ethan und Propan sowie die korrespondierenden Olefine auf. Bei höheren Reaktionstemperaturen ist die Bildung von Methan auf Kosten von Kohlenmonoxid, Ethan und Propan begünstigt. Eine Verringerung der modifizierten Verweilzeit führt gemäß einer kinetisch kontrollierten Reaktion zu einer Verringerung des Umsatzes von Kohlendioxid. Dies wirkt sich verstärkt negativ auf die Bildung

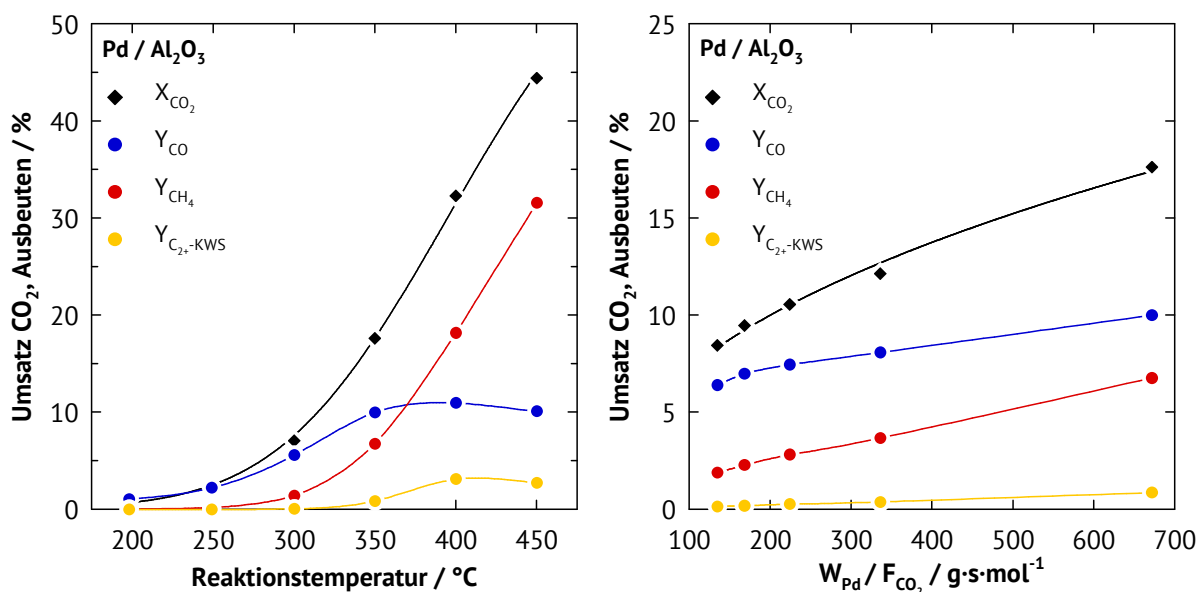


Abbildung 4.19: Temperatur- und verweilzeitabhängige Hydrierung von Kohlendioxid am palladiumhaltigen Katalysator. Reaktionsbedingungen:  $p_R = 20$  bar,  $m_{Kat} = 0,5$  g,  $H_2:CO_2 = 4:1$ ,  $W_{Pd}/F_{CO_2} = 670$  g·s·mol<sup>-1</sup> (Diagramm links),  $T_R = 350$  °C (Diagramm rechts).

von Methan aus.

### Platin

Die Ergebnisse der katalytischen Umwandlung in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und der modifizierten Verweilzeit an 0,5 Gew.-% Platin auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid sind in Abbildung 4.20 dargestellt. Der Umsatz strebt bis zu der maximal untersuchten Reaktionstemperatur von 450 °C keinen Grenzwert an. Über einen weiten Bereich der untersuchten Reaktionstemperatur stellt Kohlenmonoxid das Hauptprodukt dar. Methan wird erst ab einer Reaktionstemperatur von ca. 350 °C in signifikanten Mengen gebildet. Die Bildung von Methan findet vermutlich über Kohlenmonoxid als Zwischenprodukt statt. Dies würde den deutlichen Rückgang der Ausbeute von Kohlenmonoxid bei 450 °C erklären. Als Nebenprodukt ist in geringen Mengen Methanol bis zu einer Reaktionstemperatur von 350 °C nachweisbar.

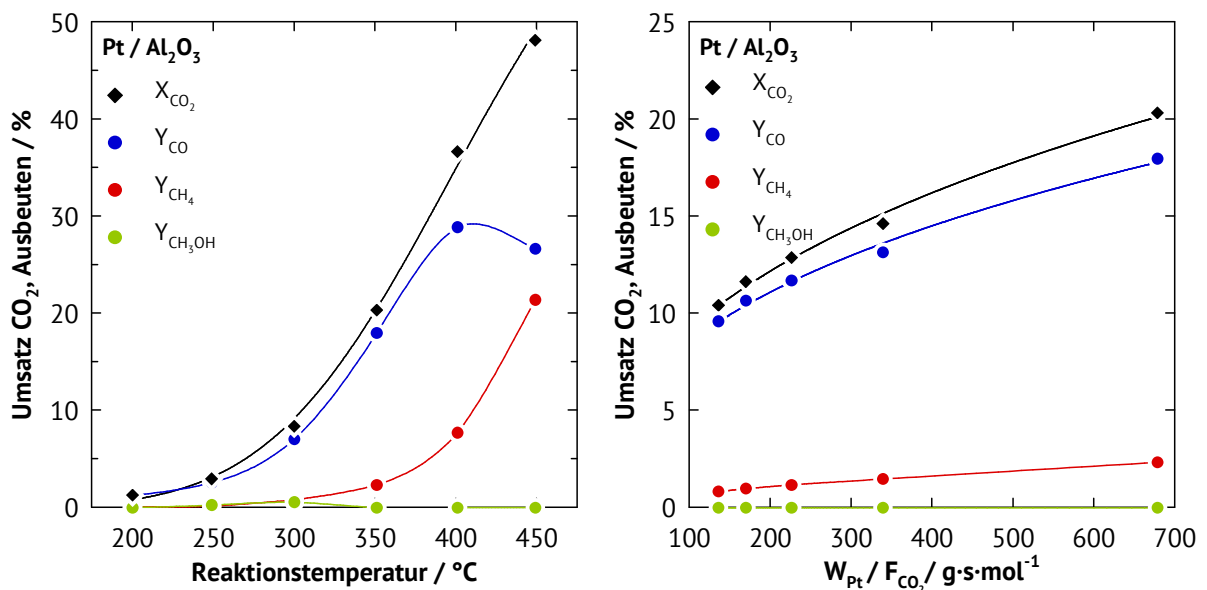


Abbildung 4.20: Temperatur- und verweilzeitabhängige Hydrierung von Kohlendioxid am platinhaltigen Katalysator. Reaktionsbedingungen:  $p_R = 20$  bar,  $m_{Kat} = 0,5$  g,  $H_2:CO_2 = 4:1$ ,  $W_{Pt}/F_{CO_2} = 670$  g·s·mol<sup>-1</sup> (Diagramm links),  $T_R = 350$  °C (Diagramm rechts).

Wird die modifizierte Verweilzeit verringert, so sinkt erwartungsgemäß der Umsatz von Kohlendioxid. Die Bildung der einzelnen Produkte nimmt gleichmäßig zueinander ab.

### Iridium

Die Resultate der katalytischen Umwandlung in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur an 0,5 Gew.-% Iridium auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid sind in Abbildung 4.21 dargestellt. Der Umsatz von

Kohlendioxid liegt beim iridiumhaltigen Katalysator nur unwesentlich über dem Umsatz des reinen Trägermaterials (vgl. Abbildung 4.11). Er steigt bei beiden Materialien erst ab einer Temperatur von etwa 350 °C sprunghaft an. Im Gegensatz zum reinen Trägermaterial findet man im Produktspektrum des iridiumhaltigen Katalysators deutliche Mengen Methan und Spuren von Methanol sowie C<sub>2+</sub>-Kohlenwasserstoffe. Dies deutet auf einen katalytischen Einfluss von Iridium auf die Hydrierung von Kohlendioxid hin. Da die katalytische Aktivität des untersuchten iridiumhaltigen Katalysators weit unter der katalytischen Aktivität der anderen untersuchten Katalysatoren liegt, wurde von weitergehenden Untersuchungen des Katalysators abgesehen.

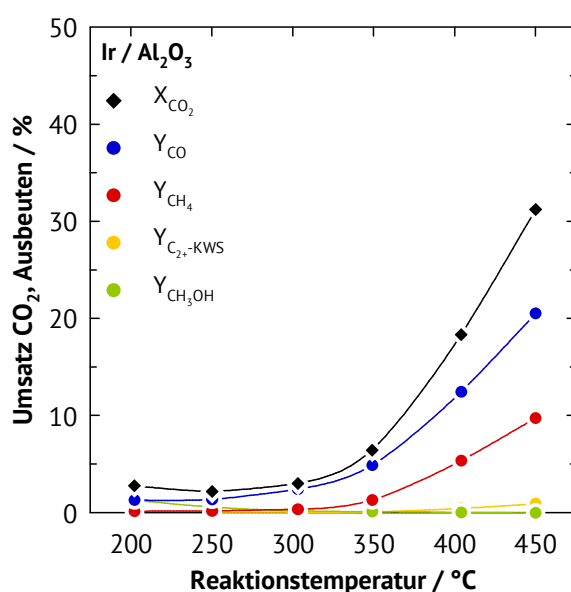


Abbildung 4.21: Temperaturabhängige Hydrierung von Kohlendioxid an dem iridiumhaltigen Katalysator. Reaktionsbedingungen:  $p_R = 20$  bar,  $m_{Kat} = 0,5$  g,  $H_2:CO_2 = 4:1$ ,  $W_{Ir}/F_{CO_2} = 670$  g·s·mol<sup>-1</sup>.

Nach der Laufzeit-Untersuchung und der Variation der Reaktionsbedingungen wurden die Katalysatoren mithilfe der N<sub>2</sub>-Physisorption untersucht. Die Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorption sowie eine Zusammenfassung der Hauptprodukte der verwendeten Katalysatoren sind in Tabelle 4.4 aufgelistet. Die Katalysatoren weisen nach der Katalyse leichte Verluste der spezifischen Oberflächen und der Porenvolumina auf. Auffällig ist, dass der Verlust der spezifischen Oberfläche mit einer Zunahme des modalen Porendurchmessers einhergeht. Hierbei handelt es sich nicht nur um einen Verlust kleinerer Mesoporen, es entstehen auch größere Mesoporen. Möglicherweise ist dies ein Hinweis auf eine strukturelle Transformation der Mesoporen hin zu größeren Mesoporen. Dieser Effekt ist umso ausgeprägter, je aktiver ein Katalysator für die Methanisierungsreaktion ist. Sie besitzt von allen stattfindenden Reaktionen

die größte Reaktionsenthalpie und findet, bezogen auf den Reaktionsumsatz, am häufigsten statt. Die gemessene Reaktionstemperatur im Reaktor erfasst nur die Gastemperatur direkt nach der Katalysatorschüttung, sie sagt nichts über die Temperatur an einem aktiven Zentrum aus, welche bei exothermen Reaktionen tatsächlich aber höher sein muss. Unter der Voraussetzung, dass die thermische Belastung an einem aktiven Zentrum im Katalysator abhängig vom Umsatz der Methanisierungsreaktion ist, wird dies vermutlich zu einer thermisch induzierten Transformation der Mesoporen führen. Infolge dessen scheinen ein Verlust der spezifischen Oberfläche und ein Anstieg des modalen Porendurchmessers proportional zur Methanisierungsreaktion nachvollziehbar.

Tabelle 4.4: Hauptprodukte und Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorption.

Katalysator	Hauptprodukte	Spezifische Oberfläche / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	Spezifisches Porenvolumen / ml·g <sup>-1</sup>	Modaler Porendurchmesser / nm
Co-Kat	CH <sub>4</sub>	180	0,45	7,2
Cu-Kat	CO	180	0,44	6,8
Fe-Kat	CO, CH <sub>4</sub> , C <sub>2+</sub> -KWS	200	0,44	6,4
Ir-Kat	CO, (CH <sub>4</sub> )	205	0,48	6,4
Ni-Kat	CH <sub>4</sub>	170	0,44	7,6
Pd-Kat	CH <sub>4</sub> , (CO)	210	0,50	6,8
Pt-Kat	CO, (CH <sub>4</sub> )	220	0,51	6,8
Re-Kat	CH <sub>4</sub>	195	0,48	7,1
Rh-Kat	CH <sub>4</sub>	170	0,48	7,8
Ru-Kat	CH <sub>4</sub>	195	0,49	7,1

Für einen ersten Aktivitätsvergleich der unterschiedlichen Aktivkomponenten wurden für die katalytische Umwandlung von Kohlendioxid an jedem Katalysator die Onset-Temperaturen ermittelt. Dies gibt einen ersten Hinweis auf die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. Als Grundlage dienten die zuvor diskutierten temperaturabhängigen Untersuchungen. Hierzu wurden zunächst die Umsätze über der Reaktionstemperatur mit einer geeigneten mathematischen Formel angepasst. Anschließend wird von der erhaltenen Kurve die zweite Ableitung gebildet. Die Position des Maximums der erhaltenen Kurve beschreibt die Reaktionstemperatur, bei der der Umsatz anfängt, sprunghaft zu steigen. Die Resultate sind in Tabelle 4.5 aufgelistet. Als Referenz wurden die Onset-Temperaturen der Reaktion an dem Träger



Puralox SCFa-230 und im Leerrohr ergänzt. Je niedriger die Onset-Temperatur liegt, desto niedriger ist die kinetische Barriere für die direkte Hydrierung von Kohlendioxid an den Aktivkomponenten. Die niedrigsten Onset-Temperaturen können an den Katalysatoren mit den Aktivkomponenten Kupfer, Nickel, Cobalt und Eisen beobachtet werden. Die Onset-Temperaturen an Puralox SCFa-230 und im Leerrohr sind erwartungsgemäß am größten.

Tabelle 4.5: Onset-Temperaturen für die katalytische Hydrierung von Kohlendioxid an den Aktivkomponenten.

Katalysator	Cu-Kat	Ni-Kat	Co-Kat	Fe-Kat	Rh-Kat	Re-Kat
T <sub>Onset</sub> / °C	250	252	267	284	296	303
Katalysator	Pt-Kat	Pd-Kat	Ru-Kat	Ir-Kat	Puralox SCFa-230	Leerrohr
T <sub>Onset</sub> / °C	309	314	324	372	387	> 450

Die katalytischen Ergebnisse zeigen deutlich den Einfluss der Aktivkomponente bei der Hydrierung von Kohlendioxid. Hierbei treten im Besonderen die Metalle Eisen, Kupfer, Nickel und Rhodium hervor. Eisen eignet sich als einzige Aktivkomponente, um C<sub>2+</sub>-Kohlenwasserstoffe in signifikanten Mengen mit einer Selektivität von knapp 40 % zu produzieren. Der Umsatz von Kohlendioxid ist jedoch, verglichen mit den übrigen Aktivkomponenten, nicht hoch und es treten Nebenprodukte wie Kohlenmonoxid und Methan in signifikanten Mengen auf. Zur Bildung von Kohlenmonoxid ist Kupfer die geeignete Aktivkomponente, unter den gewählten Reaktionsbedingungen ist der thermodynamische Gleichgewichtsumsatz schnell erreicht. Nebenprodukte treten nur in geringen Mengen in Form von Methan und Methanol auf. Zur Erzeugung von Methan ohne wesentliche Bildung von Nebenprodukten eignen sich prinzipiell mehrere Aktivkomponenten, jedoch sind hier nur Nickel und Rhodium interessant. Bei beiden untersuchten Katalysatoren wird unter den gewählten Reaktionsbedingungen der thermodynamische Gleichgewichtsumsatz erreicht.

### 4.3 Kinetische Untersuchungen

Anhand der in Kapitel 4.2 ermittelten Onset-Temperaturen für die direkte Hydrierung von Kohlendioxid konnte ein Einfluss der Aktivkomponenten auf die Reaktionskinetik nachgewiesen werden. Im Folgenden sollen die kinetischen Einflüsse der Aktivkomponenten näher untersucht werden. Hierfür wird bei heterogen katalysierten bimolekularen Gasphasenreaktionen häufig ein

Eley-Riedel- oder Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus zugrunde gelegt [89]. Beim erstgenannten Mechanismus wird angenommen, dass ein Reaktant auf der Oberfläche des Katalysators adsorbiert wird und mit einem zweiten Reaktand aus der Gasphase reagiert. Beim Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus müssen beide Reaktanten auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert werden, um miteinander reagieren zu können. Für beide Mechanismen müssen die Bedeckungsgrade, die katalytisch aktive Oberfläche sowie die Adsorptions- und Desorptionskinetiken bekannt sein. Für die kinetischen Untersuchungen in dieser Arbeit wurde ein einfacherer, formalkinetischer Ansatz gewählt. Dies hat mehrere Gründe: Einerseits sind die zuvor genannten Daten nicht für jeden Katalysator ohne weiteres zugänglich. Andererseits findet, wie anhand der Literaturübersicht deutlich wird, die eigentliche Reaktion an der Grenzfläche zwischen Aktivkomponente und Trägermaterial statt. Erschwerend kommt noch hinzu, dass je nach Katalysator sowie Reaktionstemperatur und der modifizierten Verweilzeit unterschiedliche Reaktionen stattfinden. Dies reicht von der umgekehrten Wassergas-Shift-Reaktion über die Methanisierung hin zur Fischer-Tropsch-Synthese, infolge dessen ist eine inkonstante Reaktions-Stöchiometrie zu beobachten.

Im Folgenden wird die Methode zur Ermittlung der kinetischen Parameter nach einem formalkinetischen Ansatz am Beispiel von 5 Gew.-% Kupfer auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid erläutert. Zunächst wurde die effektive Reaktionsgeschwindigkeit  $-r_{m,CO_2}$  nach einem Ansatz von J. Hagen in einem Integralreaktor ermittelt [90]. Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit beschreibt die gesamte Mikrokinetik einer Reaktion ohne Stofftransportlimitierung. Dies umfasst die Adsorption der Reaktanden an einem aktiven Zentrum, die chemische Reaktion und die Desorption der Produkte vom aktiven Zentrum. Hierfür wurden die Umsätze bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und modifizierten Verweilzeiten ermittelt (vgl. Abbildung 4.22). Anschließend wurden für die Messdaten mittels nicht-linearer Regression Kurvenparameter nach Gleichung 4-1 angepasst. Diese Gleichung wurde für alle Katalysatorsysteme angewendet. Differenziert man Gleichung 4-1 nach dem Umsatz, so erhält man Gleichung 4-2. Ein Einsetzen der ermittelten Parameter a und b für Gleichung 4-1 in Gleichung 4-2 führt zu  $-r_{m,CO_2}$  als effektive Reaktionsgeschwindigkeit, die für jeden ermittelten Messpunkt gilt (vgl. Abbildung 4.22).

$$X_{CO_2} = \left( \frac{x}{x+b} \right)^a \quad \text{mit } x = \left( \frac{W_{Cu}}{F_{CO_2}} \right) \quad 4-1$$

$$-r_{m,CO_2} = \frac{a \cdot b \cdot \left( \frac{x}{x+b} \right)^a}{x \cdot (x+b)} \quad \text{mit } x = \left( \frac{W_{Cu}}{F_{CO_2}} \right) \quad 4-2$$

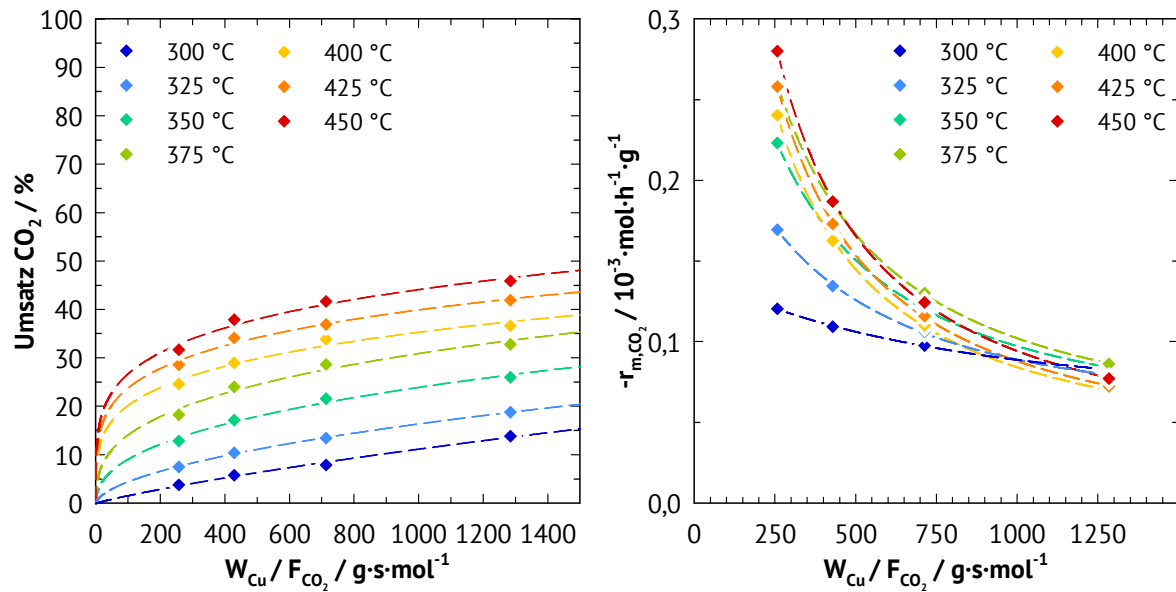


Abbildung 4.22: Anpassung der Parameter von Gleichung 4-1 an die Messdaten zur Hydrierung von Kohlendioxid am kupferhaltigen Katalysator. Reaktionsbedingungen:  $p = 20$  bar,  $m_{\text{Kat}} = 0,1$  g,  $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 4:1$  (Diagramm links). Nach Gleichung 4-2 ermittelte effektive Reaktionsgeschwindigkeit, aufgetragen gegen die modifizierte Verweilzeit (Diagramm rechts).

Der Umsatz von Kohlendioxid steigt mit zunehmender modifizierter Verweilzeit an. Gleichzeitig nimmt der Partialdruck der Edukte durch Reaktion ab. Dementsprechend sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit von Kohlendioxid mit steigender modifizierter Verweilzeit ab. Ein Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Kohlendioxid ist deutlich erkennbar. Die ermittelten Parameter  $a$  und  $b$  aus Gleichung 4-1 sind in Tabelle 4.6 aufgelistet.

Tabelle 4.6: Ermittelte Parameter  $a$  und  $b$  aus Gleichung 4-1 in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

T / °C	a / -	b / -
300	0,8653	11498,9
325	0,5728	22375,1
350	0,4249	27788,4
375	0,3445	29034,0
400	0,2436	70435,3
425	0,2258	57070,0
450	0,2200	39847,5

Im weiteren Vorgehen werden die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten gegen den Partialdruck von Kohlendioxid aufgetragen (vgl. Abbildung 4.23). Hierfür wurde für jeden Messpunkt der Partialdruck von Kohlendioxid anhand der Produktgaszusammensetzung und des Gesamtdrucks errechnet. Anschließend werden für die Datenpunkte mittels nichtlinearer Regression Kurvenparameter nach Gleichung 4-3 angepasst. Diese Gleichung beschreibt einen formalkinetischen Ansatz. Die Reaktionsordnung  $n$  wird hierbei für alle Temperaturen an einem Katalysator als konstant angenommen.

$$-r_{m,CO_2} = k \cdot p_{CO_2}^n \quad 4-3$$

Somit kann für jede Temperatur die Geschwindigkeitskonstante  $k$  ermittelt werden. Durch Auftragen von  $\ln k$  gegen  $1/T$  erhält man den Arrheniusplot (vgl. Abbildung 4.23). Mithilfe der Geradengleichung 4-4 können aus der Arrheniusgleichung die Parameter  $k_0$  und  $-E_A$  im Arrheniusplot ermittelt werden.

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad 4-4$$

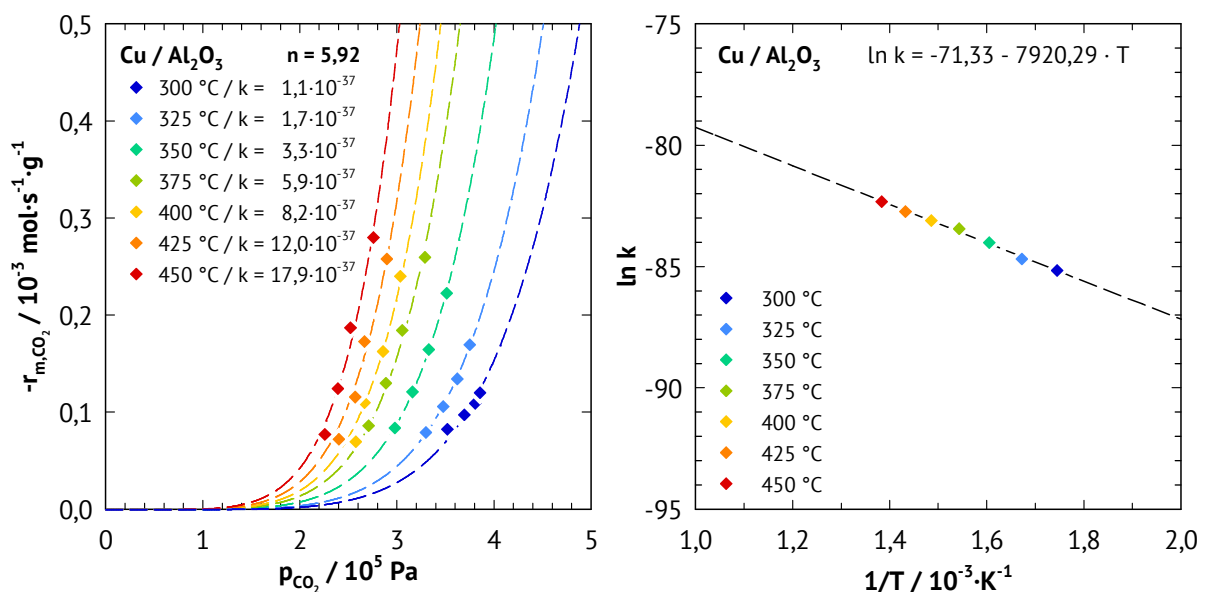


Abbildung 4.23: Anpassung der Parameter von Gleichung 4-3 an die Reaktionsgeschwindigkeit, aufgetragen über dem Partialdruck von Kohlendioxid (Diagramm links). Anpassung der Parameter von Gleichung 4-4 an die Datenpunkte im Arrheniusplot (Diagramm rechts).

Durch die getroffenen Vereinfachungen wird die prinzipielle Struktur der bekannten kinetischen Gesetze beibehalten, jedoch dürfen die erhaltenen Parameter nicht im physikalischen Sinn interpretiert werden. Die Reaktionsordnung  $n$  ist nicht mehr aus dem Schema der Elementarschritte abzuleiten, sondern stellt vielmehr eine Druckabhängigkeit der

Reaktionskinetik dar. Die Aktivierungsenergie  $-E_A$  kann nicht mehr als Energiebarriere der auftretenden Reaktion betrachtet werden, sondern ist als Maß für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionskinetik zu verstehen.

Die ermittelten Parameter  $k$  und  $n$  für Gleichung 4-3 sind in Tabelle 4.7 aufgeführt. Aus der Geradengleichung ergeben sich für den Achsenabschnitt  $\ln k_0 = -71,33$  und für die Steigung  $-E_A \cdot R^{-1} = -7920,29$ . Somit beträgt der Wert für die scheinbare Aktivierungsenergie  $E_A = 65,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Tabelle 4.7: Ermittelte Parameter  $k$  und  $n$  aus Gleichung 4-3 bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.

<b>T</b> / °C	<b>k</b> / $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-n}$	<b>n</b> / -
300	$1,06 \cdot 10^{-37}$	5,92
325	$1,69 \cdot 10^{-37}$	5,92
350	$3,33 \cdot 10^{-37}$	5,92
375	$5,91 \cdot 10^{-37}$	5,92
400	$8,23 \cdot 10^{-37}$	5,92
425	$1,20 \cdot 10^{-36}$	5,92
450	$1,79 \cdot 10^{-36}$	5,92

Dieses Vorgehen wurde für alle in diesem Kapitel untersuchten Katalysatoren durchgeführt. Die so erhaltenen kinetischen Parameter ermöglichen einen Vergleich der untersuchten Katalysatoren hinsichtlich der Druck- und der Temperaturabhängigkeit der Reaktionskinetik, bezogen auf die Masse der eingesetzten Aktivkomponente. Um die Darstellung der kinetischen Daten übersichtlicher zu gestalten, werden hier lediglich die Diagramme mit der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Partialdruck von Kohlendioxid sowie der Arrheniusplot dargestellt. Die Diagramme mit den zugehörigen Umsätzen sind im Anhang (Kapitel 10.3) zu finden.

Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen sind in Abbildung 4.24 bis Abbildung 4.26 dargestellt und in Tabelle 4.8 zusammengefasst. Bei allen Katalysatoren konnte das beschriebene Vorgehen angewendet werden, mit Ausnahme des eisenhaltigen Katalysators. Bei diesem konnte unter Verwendung von Gleichung 4-3 zur Analyse der kinetischen Parameter keine über den betrachteten Temperaturbereich keine gemeinsame Reaktionsordnung  $n$

#### 4. Einfluss der Aktivkomponente in der direkten CO<sub>2</sub>-Hydrierung

gefunden werden. Die deutliche Änderung des Reaktionsmechanismus mit der Reaktionstemperatur führt zu zwei getrennt auszuwertenden Temperaturbereichen. Der erste Bereich reicht von 300 °C bis 375 °C und der zweite Temperaturbereich von 400 °C bis 450 °C.

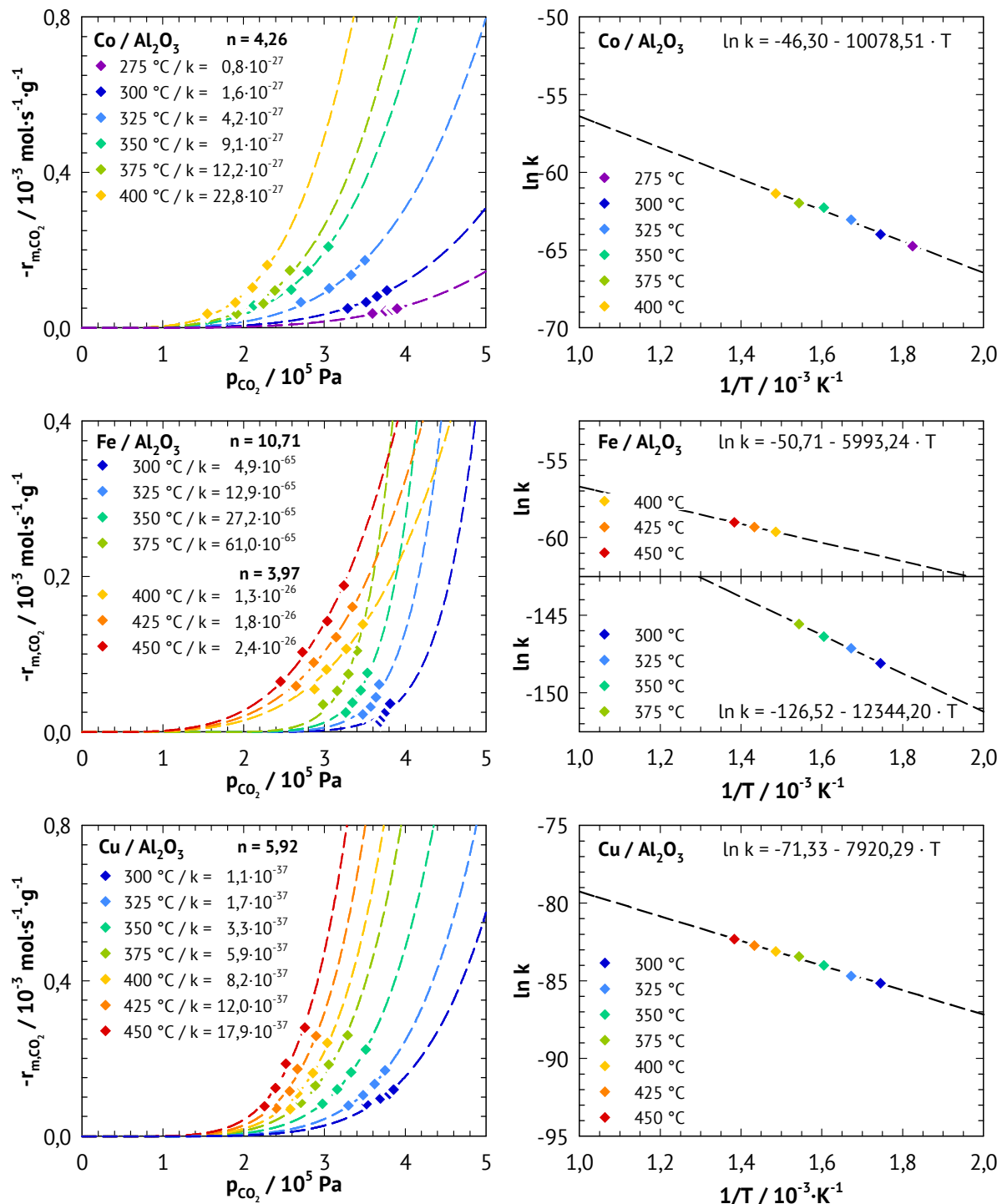


Abbildung 4.24: Ermittlung der pseudokinetischen Parameter für alle untersuchten Katalysatoren. Ermittlung von n und k nach Gleichung 4-3 (Diagramme links) und k<sub>0</sub> sowie -E<sub>A</sub>·R<sup>-1</sup> aus dem Arrhenius-Plot (Diagramme rechts).

#### 4. Einfluss der Aktivkomponente in der direkten CO<sub>2</sub>-Hydrierung

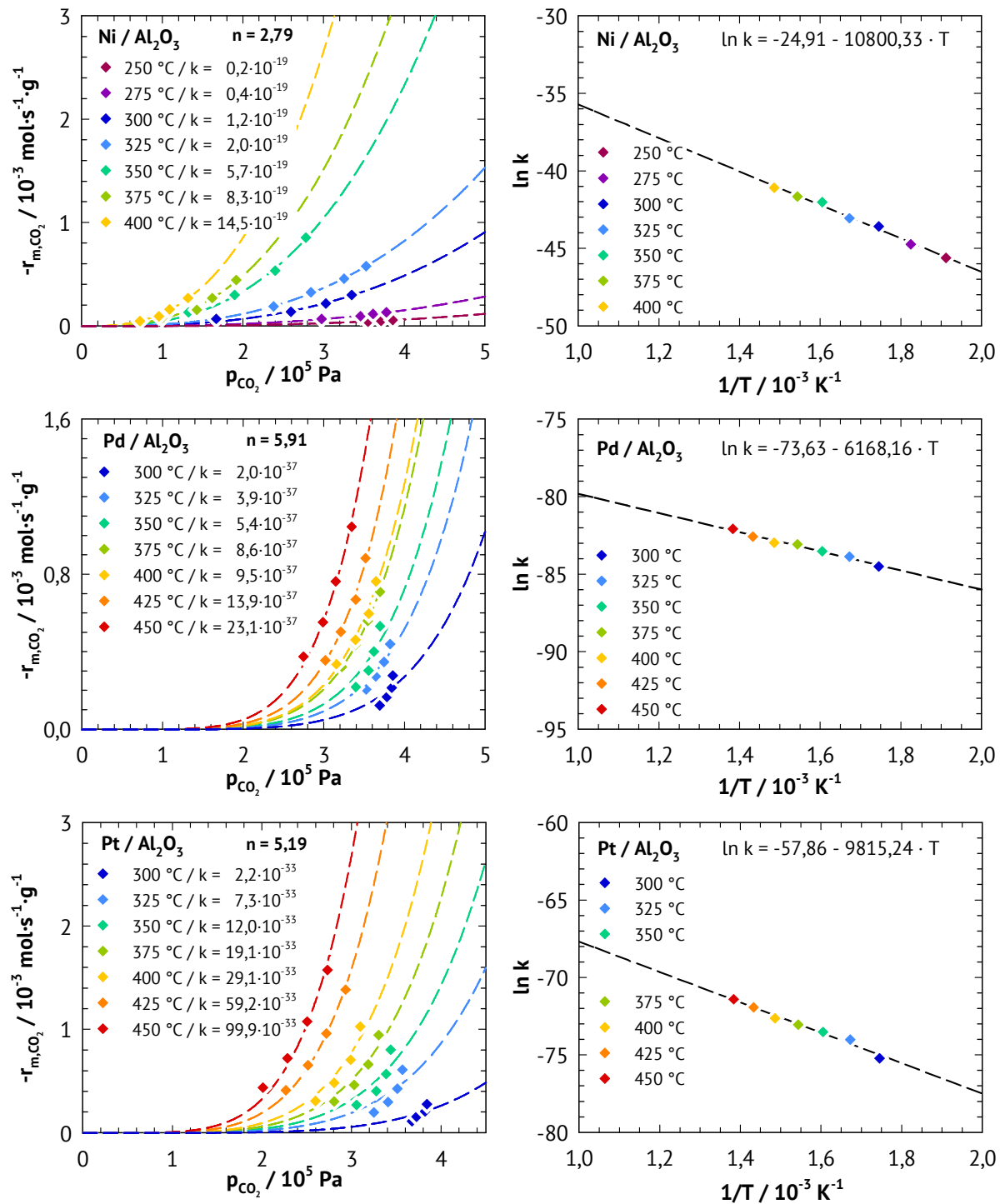


Abbildung 4.25: Ermittlung der pseudokinetischen Parameter für alle untersuchten Katalysatoren. Ermittlung von  $n$  und  $k$  nach Gleichung 4-3 (Diagramme links) und  $k_0$  sowie  $-E_A \cdot R^{-1}$  aus dem Arrhenius-Plot (Diagramme rechts).

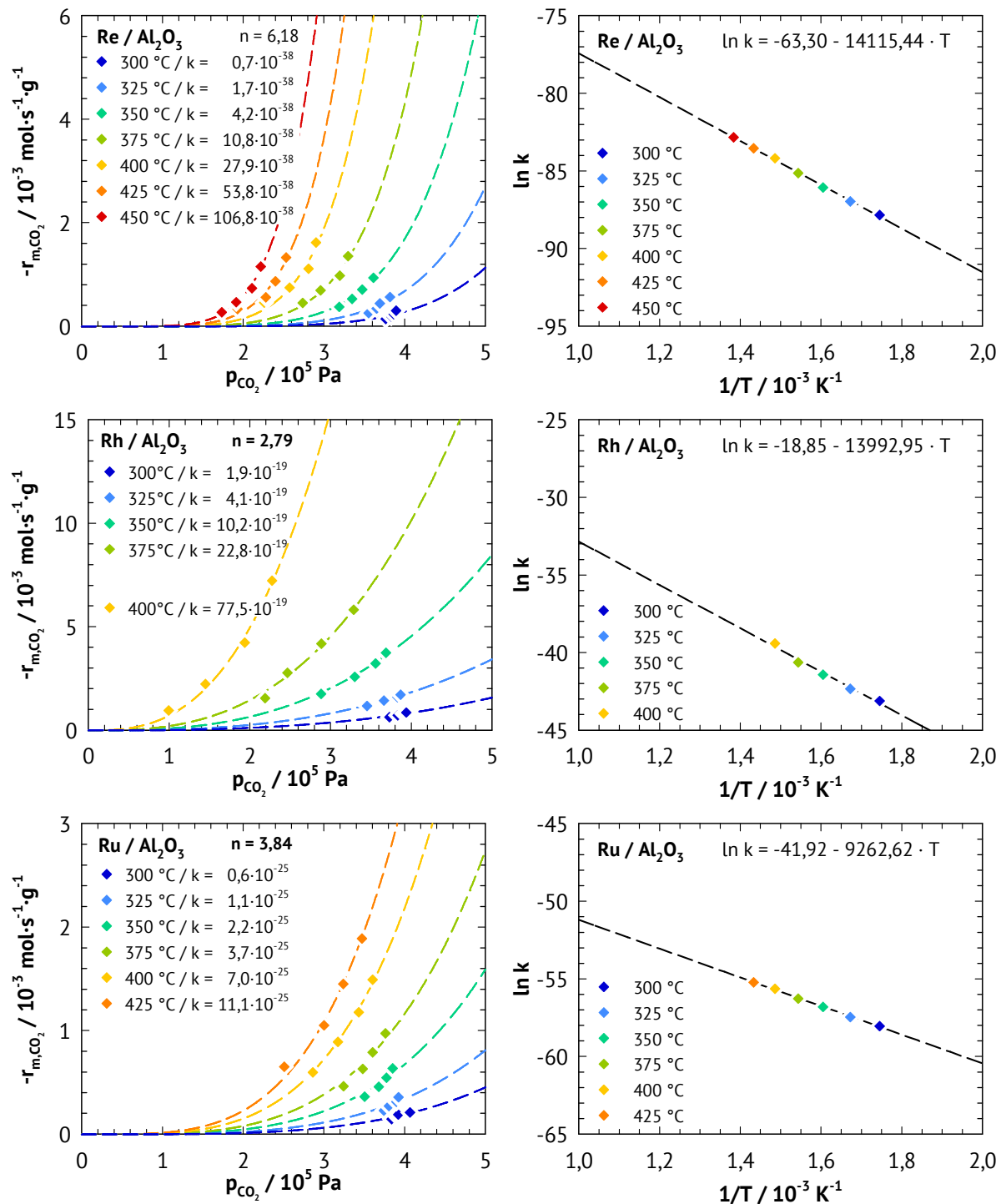


Abbildung 4.26: Ermittlung der pseudokinetischen Parameter für alle untersuchten Katalysatoren. Ermittlung von  $n$  und  $k$  nach Gleichung 4-3 (Diagramme links) und  $k_0$  sowie  $-E_A \cdot R^{-1}$  aus dem Arrhenius-Plot (Diagramme rechts).

Die dargestellten kinetischen Parameter zeigen deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Aktivkomponenten. Sie unterscheiden sich sowohl in der Druck- als auch in der Temperaturabhängigkeit der Reaktionskinetik (vgl. Tabelle 4.8).



Tabelle 4.8: Ermittelte Parameter für Gleichung 4-4 (Korr. R<sup>2</sup>: Korrigiertes R<sup>2</sup>)

Aktivkomp.	Metall- beladung	n	E <sub>A</sub>	k <sub>0</sub>	Korr. R <sup>2</sup>	Korr. R <sup>2</sup>	Korr. R <sup>2</sup>
			/ kJ·mol <sup>-1</sup>	/ mol·s <sup>-1</sup> ·g <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-n</sup>	Gl. 4-1	Gl. 4-3	Gl. 4-4
Co	5	4,26	83,8	7,77·10 <sup>-21</sup>	0,999	0,990	0,987
Cu	5	5,92	65,9	1,06·10 <sup>-31</sup>	0,997	0,990	0,994
Fe <sub>300-375°C</sub>	5	10,71	102,6	1,13·10 <sup>-55</sup>	0,996	0,963	0,998
Fe <sub>400-450°C</sub>	5	3,97	49,8	9,48·10 <sup>-23</sup>		0,995	1,000
Ni	5	2,79	89,8	1,52·10 <sup>-11</sup>	0,997	0,996	0,991
Pd	0,5	5,91	51,3	1,05·10 <sup>-32</sup>	0,999	0,985	0,978
Pt	0,5	5,19	81,6	7,48·10 <sup>-26</sup>	0,999	0,967	0,981
Re	0,5	6,18	117,4	3,22·10 <sup>-28</sup>	0,999	0,962	0,998
Rh	0,5	2,79	116,3	6,53·10 <sup>-9</sup>	0,998	0,994	0,978
Ru	0,5	3,84	77,0	6,22·10 <sup>-19</sup>	0,999	0,994	0,998

Die CO<sub>2</sub>-Partialdruckabhängigkeit der Reaktionskinetik nimmt mit folgender Reihenfolge zu:

Ni, Rh < Ru < Fe<sub>400-450°C</sub> < Co < Pt < Cu, Pd < Re << Fe<sub>300-375°C</sub>

Die Korrelation dieser Reihenfolge mit den Produktselektivitäten bei gleichen Reaktionsbedingungen zeigt folgenden Zusammenhang: Mit steigender CO<sub>2</sub>-Partialdruckabhängigkeit verschieben sich die Produktselektivitäten von Methan über Kohlenmonoxid zu einem gemischten Produktspektrum mit steigendem C<sub>2+</sub>-Kohlenwasserstoffanteil (vgl. Abbildung 4.27).

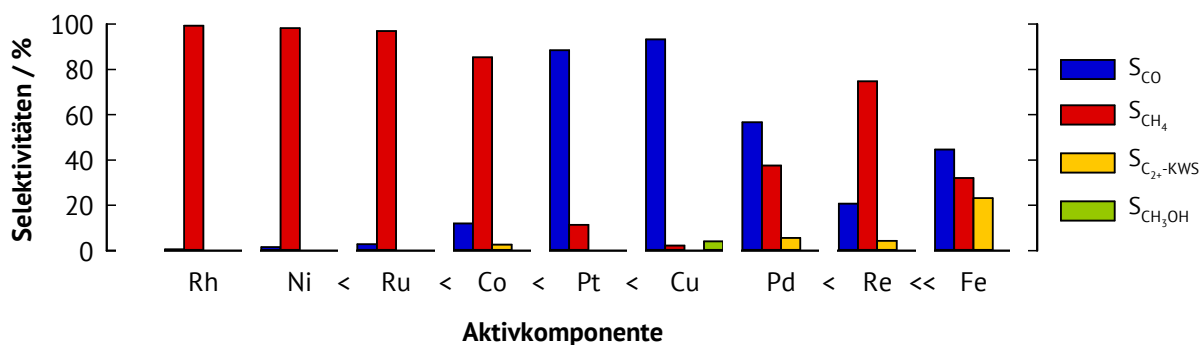


Abbildung 4.27: Einfluss der Aktivkomponente auf die Produktselektivitäten bei gleichen Reaktionsbedingungen: T<sub>R</sub> = 350 °C, p = 20 bar, H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> = 4:1, W<sub>Me</sub>/F<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 650 g·s·mol<sup>-1</sup>.

Die Reihenfolge der Aktivkomponenten mit steigender Aktivierungsenergie und somit der

Temperaturabhängigkeit der Reaktionskinetik für die Hydrierung von Kohlendioxid lautet:

$\text{Pd} < \text{Cu} < \text{Ru} < \text{Pt}, \text{Co} < \text{Ni} < \text{Fe}_{300-375^\circ\text{C}} < \text{Rh}, \text{Re}$

Es konnte hierbei kein Zusammenhang dieser Reihenfolge mit dem Produktspektrum der Hydrierung von Kohlendioxid gefunden werden.

Die kinetischen Untersuchungen bestätigen das Ergebnis aus Kapitel 4.2: Nickel und Rhodium sind die besten Aktivkomponenten für einen Methanisierungskatalysator. Beide weisen die niedrigste Partialdruckabhängigkeit der Kinetik auf. Neben den Kosten spricht auch die Temperaturabhängigkeit der Reaktionskinetik in Form der scheinbaren Aktivierungsenergie  $E_A$  für den Einsatz von Nickel als Methanisierungskatalysator. Zu Eisen gibt es keine Alternative für die Fischer-Tropsch-Reaktion mit Kohlendioxid, da nur hier signifikante Mengen C<sub>2</sub>+-Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Es lassen sich zwei Temperaturbereiche kinetisch unterscheiden: Der Temperaturbereich von 300 bis 375 °C, welcher von der Fischer-Tropsch-Synthese dominiert wird und der Temperaturbereich von 400 bis 450 °C, welche durch die umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion und die Methanisierungsreaktion dominiert werden. Letzterer ist von der Reaktionskinetik her etwa mit Nickel vergleichbar, aber technisch uninteressant, da mit Nickel ein wesentlich höherer Umsatz erzielt werden kann. Für den Temperaturbereich der Fischer-Tropsch-Synthese weist Eisen unter den untersuchten Aktivkomponenten die größte Druckabhängigkeit und eine hohe Temperaturabhängigkeit für die Reaktionskinetik auf. Gerade die Druckabhängigkeit kann sich als problematisch bei steigendem Umsatzgrad herausstellen, da der Partialdruck von Kohlendioxid wesentlich abnimmt. Infolge dessen würde die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich verringert werden.

Abschließend soll der wirtschaftliche Aspekt bei der Wahl der Aktivkomponente nicht vernachlässigt werden. Der Bedarf von Power-to-Gas-Anlagen als Möglichkeit zur Bewältigung des Energiewandels ist groß. Dementsprechend wären beim Einsatz eines solchen Verfahrens große Mengen von Katalysatoren erforderlich. In Tabelle 4.9 sind die Marktpreise für die reinen Metalle sowie die geschätzten Kosten für eine Tonne Katalysator bei entsprechender Beladung aufgelistet. So ist ein nickelhaltiger Katalysator mit einem Nickelpreis von ca. 370 € pro Tonne Katalysator einem rhodiumhaltigen Katalysator mit einem Rhodiumpreis von ca. 96000 € pro Tonne Katalysator deutlich vorzuziehen. Eisen stellt nicht nur die einzige Aktivkomponente dar, mit der aus Kohlendioxid Kohlenwasserstoffe mit signifikanter Ausbeute erzeugt werden können, es ist zugleich das billigste Metall mit einem Eisenpreis von ca. 3 € pro Tonne Katalysator.

Tabelle 4.9: Kosten für Katalysatormetalle, Marktdaten vom 15.01.2016.

Metall	Kosten Metall / €·kg <sub>Me</sub> <sup>-1</sup>	Kosten Kat. / €·t <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup>	Metall	Kosten Metall / €·kg <sub>Me</sub> <sup>-1</sup>	Kosten Kat. / €·t <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup>
Eisen	0,06 <sup>a</sup>	2,97	Rhenium <sup>d</sup>	2323,42 <sup>d</sup>	11559,30
Kupfer	3,95 <sup>b</sup>	188,11	Palladium <sup>d</sup>	14584,51 <sup>d</sup>	72559,76
Nickel	7,68 <sup>b</sup>	365,70	Iridium <sup>d</sup>	15468,42 <sup>d</sup>	76957,32
Cobalt	21,54 <sup>c</sup>	1025,52	Rhodium <sup>d</sup>	19298,70 <sup>d</sup>	96013,42
Ruthenium	1237,47 <sup>d</sup>	6156,59	Platin <sup>d</sup>	24749,47 <sup>d</sup>	123131,72

Die Umrechnungen erfolgten auf Basis eines Wechselkurses von 1,0912 US-\$ pro € [91].

<sup>a</sup> Marktpreis von [92], Preis auf der Basis von Eisenerz mit einem angenommenen Eisengehalt von 60 Gew.-%.

<sup>b</sup> Marktpreise von [93].

<sup>c</sup> Marktpreis von [94].

<sup>d</sup> Marktpreise von [95].

## 5. Modifikation des Trägermaterials

Im Bereich der heterogenen Katalyse ist ein Einfluss des Trägermaterials auf die Aktivkomponente seit Langem bekannt. Es gibt Trägermaterialien, die aufgrund von Wechselwirkungen mit der Aktivkomponente besondere katalytische Eigenschaften bewirken können. Dieser Effekt wird hervorgerufen durch Wechselwirkungen zwischen dem Metall der Aktivkomponente und dem Trägermaterial (SMSI-Effekt, engl.: strong-metal-support-interaction). Solche Effekte können im Besonderen auf Trägermaterialien hervorgerufen werden, welche aus leicht reduzierbaren Metalloxiden wie zum Beispiel Titanoxid bestehen [96]. Im folgenden Kapitel wird näher auf dieses Thema eingegangen, insbesondere sollen hier die Eigenschaften von Titanoxid, Aluminiumoxid und deren Mischoxiden näher betrachtet werden.

### 5.1 Lithiumtitanat als Trägermaterial zur Hydrierung von CO<sub>2</sub>

Bei der Verwendung von Lithiumtitanat als Trägermaterial sollen zwei Effekte ausgenutzt werden. Zum einen soll durch das Alkalimetall Lithium die Adsorptionsfähigkeit für Kohlendioxid und somit dessen Verfügbarkeit auf der Katalysatoroberfläche verbessert werden. Zum anderen können titanhaltige Trägermaterialien Wechselwirkungen mit der Aktivkomponente, sogenannte SMSI-Effekte, hervorrufen.

#### 5.1.1 Optimierung der Syntheseparameter / Charakterisierung der Trägermaterialien

Unter Verwendung der ursprünglichen Synthesevorschrift von *Chen et al.* [77] konnten die spezifischen Oberflächen des unkalzinierten Trägermaterials (Layered Hydrous Lithium Titanate – LHLT) und des kalzinierten Trägermaterials (Lithiumtitanat - LiTiO) nicht erreicht werden. Aus diesem Grund wurden verschiedene Syntheseparameter untersucht, um die spezifische Oberfläche zu erhöhen und um die Synthese für eine Maßstabsvergrößerung zu optimieren (vgl. Tabelle 5.1).

Tabelle 5.1: Spezifische Oberflächen im Vergleich.

Material	Spez. Oberfläche Originalsynthese ( <i>Chen et al.</i> )[77] / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	Spez. Oberfläche Originalsynthese (LiTiO-1) / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	Spez. Oberfläche Optimierte Synthese (LiTiO-19) / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>
LHLT	230	145	165
LiTiO	140	80	80

Die spezifische Oberfläche von LHLT ist bei der optimierten Synthese etwas größer als bei der ursprünglichen Synthese. Die spezifische Oberfläche des korrespondierenden Lithiumtitanats bleibt unverändert. Eine Änderung der Kalzinier Temperatur oder –dauer hat hierauf keinen wesentlichen Einfluss. Die Kalzinier Temperatur sollte mindestens 450 °C betragen, da dies die spätere maximale Reaktionstemperatur im Reaktor darstellt. Andererseits sollte sie 550 °C nicht übersteigen, da die spezifische Oberfläche des LHLT bei der Umwandlung in das Lithiumtitanat zu sehr abnimmt. Die Kalzinierdauer hat keinen wesentlichen Einfluss auf die spezifische Oberfläche des Lithiumtitanats (vgl. Abbildung 5.1).

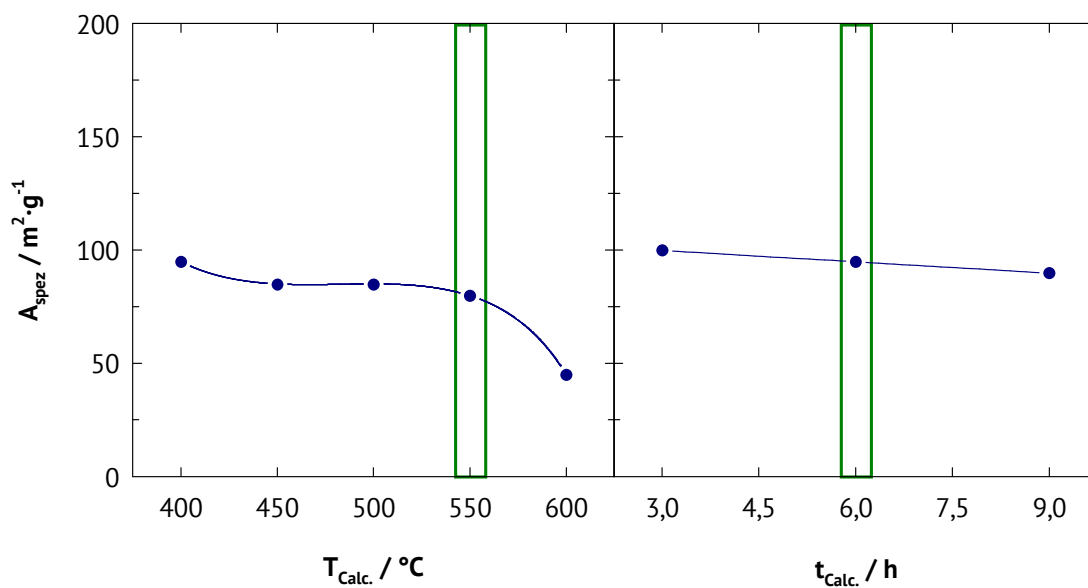


Abbildung 5.1: Einfluss der Kalzinier Temperatur und –dauer auf die spezifische Oberfläche von LiTiO-1.

Auf Basis der in Tabelle 3.1 aufgelisteten Parameter wurde das Trägermaterial LiTiO-19 für einen nickelhaltigen Methanisierungskatalysator und einen eisenhaltigen Fischer-Tropsch-Katalysator synthetisiert. Die Synthese des Trägermaterials wurde im Gegensatz zu den vorherigen Ansätzen in einem großen Rührautoklaven mit einem Reaktionsvolumen von 4 l durchgeführt. Die spezifische Oberfläche für das LHLT beträgt  $165 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , die für das Lithiumtitanat  $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Beide  $\text{N}_2$ -Physisorptionsisothermen entsprechen Pseudo-Typ-II-Isothermen mit einer H3-Hysterese. Form und Verlauf der Isothermen deuten auf eine Anhäufung plättchenartiger Partikel hin, welche schlitzförmige Poren bilden (vgl. Abbildung 5.2).

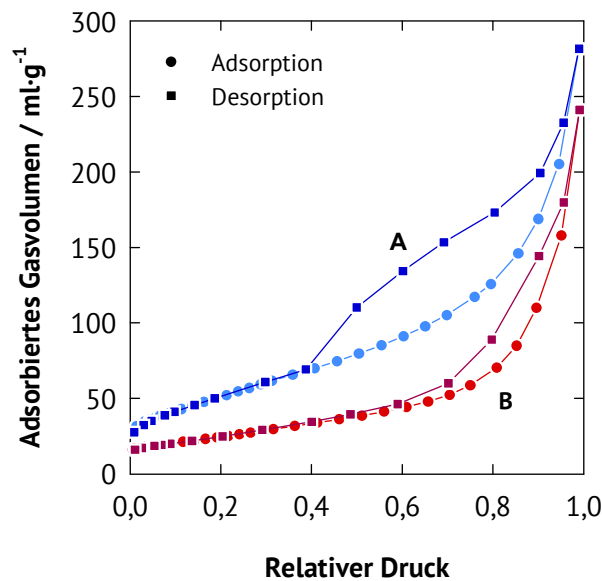


Abbildung 5.2: N<sub>2</sub>-Physisorptionsuntersuchungen von A) LHLT und B) Lithiumtitanat.

Die Pulver-Röntgendiffraktogramme des synthetisierten LHLT und des Lithiumtitanats sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Die Reflexe für das LHLT entsprechen den von *Chen et al.* beobachteten Reflexen. Die Umwandlung des LHLT in Lithiumtitanat durch Kalzination läuft unter der Bildung von Anatas als Fremdphase ab. Unter den gewählten Synthesebedingungen war es nicht möglich, die Fremdphase gänzlich zu unterdrücken. Gebildet wird die Anatas-Phase durch Titanhydroxid, welches durch Lithiumunterschuss im LHLT vorhanden sein kann [77].

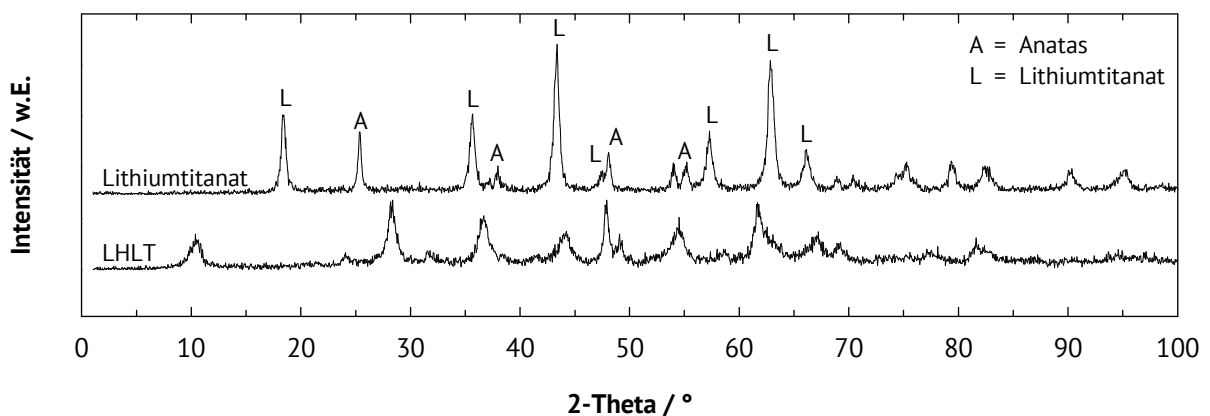


Abbildung 5.3: Pulver-Röntgendiffraktogramme des synthetisierten LHLT und des Lithiumtitanats. Referenz für Lithiumtitanat von [77] und für Anatas von [97].

Unter dem Rasterelektronenmikroskop sind die typischen kugelförmigen Gebilde mit ausgeprägten Plättchen an der Oberfläche zu erkennen. Die Partikelgrößenverteilung der Kugeln ist im Rahmen der Maßstabsvergrößerung der Synthese deutlich homogener als vergleichsweise in den kleineren 120-ml-Autoklaven (vgl. Abbildung 5.4).

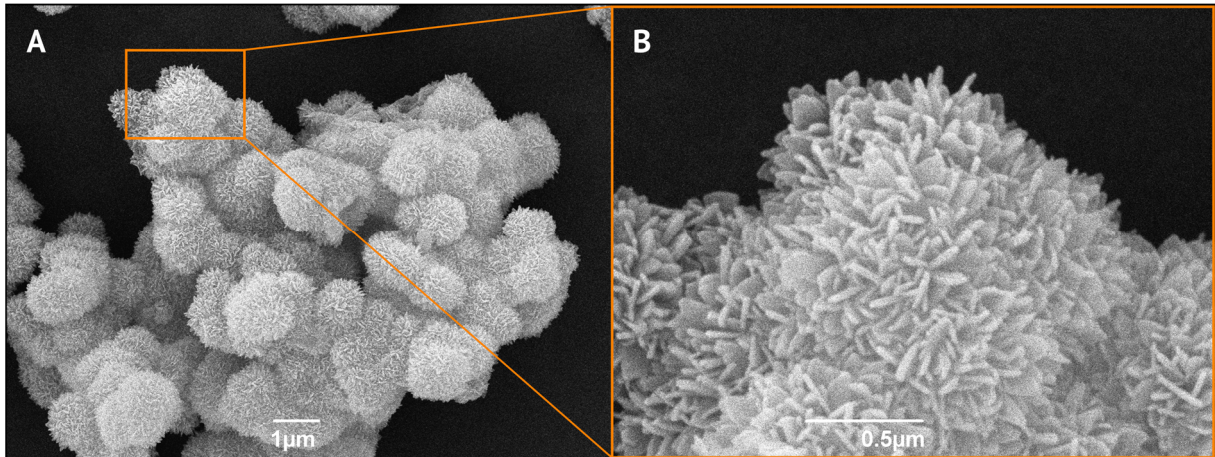


Abbildung 5.4: REM-Aufnahmen von LiTiO-19 mit einer Vergrößerung von A) 10000-fach und B) 50000-fach.

Im Rahmen der Imprägnierung des Lithiumtitanats mit der Aktivkomponente ist im Vergleich zu  $\gamma$ -Aluminiumoxid eine Entfärbung der flüssigen Phase aufgefallen. Dies deutet auf einen Ionenaustausch von Lithium mit dem Eisen oder Nickel hin, der unter anderem auch in der Literatur beschrieben wurde [98].

### 5.1.2 Charakterisierung der Katalysatoren

Zur Verwendung bei der katalytischen Hydrierung von Kohlendioxid wurde das Trägermaterial mit Nickel oder Eisen imprägniert. Für die Imprägnierung mit dem Nickelsalz wurde LHLT als Träger eingesetzt, während Lithiumtitanat mit dem Eisensalz imprägniert wurde.

#### **N<sub>2</sub>-Physisorption**

Die N<sub>2</sub>-Physisorptionsisothermen der hergestellten Katalysatoren sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Die Isothermen sind vom Typ II, wobei eine schrittweise Schicht-für-Schicht-Adsorption wie bei einer Typ-IV-Isotherme angedeutet wird. Eine Hysterese konnte nicht gefunden werden. Dies deutet auf ein nicht-poröses Material hin, dessen spezifische Oberfläche durch die äußere Oberfläche der Blättchen und Makroporen zwischen den Partikeln gebildet wird. Dementsprechend sollte eine Auswertung der N<sub>2</sub>-Physisorption hinsichtlich des Porenvolumens und des modalen Porendurchmessers nicht durchgeführt werden. Die spezifischen Oberflächen der Katalysatoren ähneln der spezifischen Oberfläche des Trägermaterials (vgl. Tabelle 5.2).

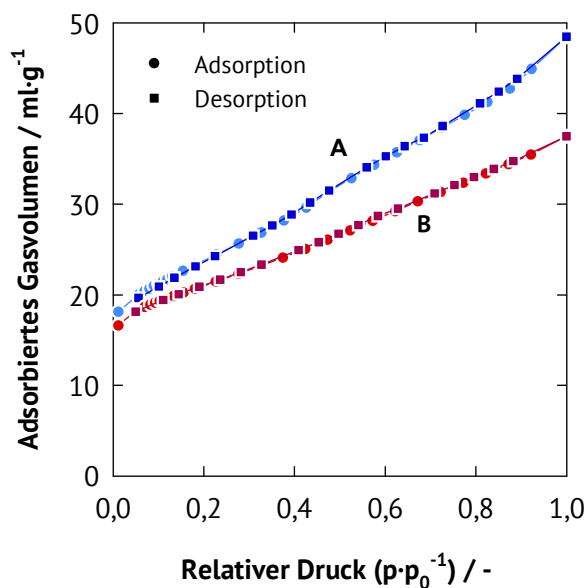
Abbildung 5.5: N<sub>2</sub>-Physisorption an Ni-LiTiO A) und Fe-LiTiO B).

Tabelle 5.2: Metallbeladung und spezifische Oberflächen der hergestellten Katalysatoren.

Katalysator	Metallbeladung	Spezifische Oberfläche / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>
	/ %	
LiTiO-19	0	80
Fe-LiTiO	5	75
Ni-LiTiO	5	85

### Pulver-Röntgendiffraktometrie

Die Pulver-Röntgendiffraktogramme der Katalysatoren und von Lithiumtitanat sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Im Fall von Lithiumtitanat als Trägermaterial ist die zuvor bereits beschriebene Fremdphase von Anatas zu erkennen. Diese lässt sich ebenfalls im eisenhaltigen Katalysator finden, welcher durch Imprägnierung von Lithiumtitanat hergestellt wurde. Im Ansatz ist die Hämatit-Phase von Eisenoxid erkennbar. Im Pulver-Röntgendiffraktogramm des nickelhaltigen Katalysators lässt sich keine Kristallstruktur von Nickeloxid nachweisen. Die Fremdphase von Anatas ist nur im Ansatz zu erkennen und wird begleitet durch eine ebenfalls geringe Menge von Rutil. Die Abwesenheit von Nickeloxid sowie nur geringe Mengen an Fremdphasen weisen darauf hin, dass Nickel mit dem vorhandenen Wasserstoff der Hydroxylgruppen des LHLT beim Imprägnieren einen Ionentausch vollzogen hat. Es ist bekannt, dass Lithiumtitanate als Ionentauscher verwendet werden können [98]. Somit würde die Bildung von Fremdphasen beim Kalzinieren unterdrückt werden.



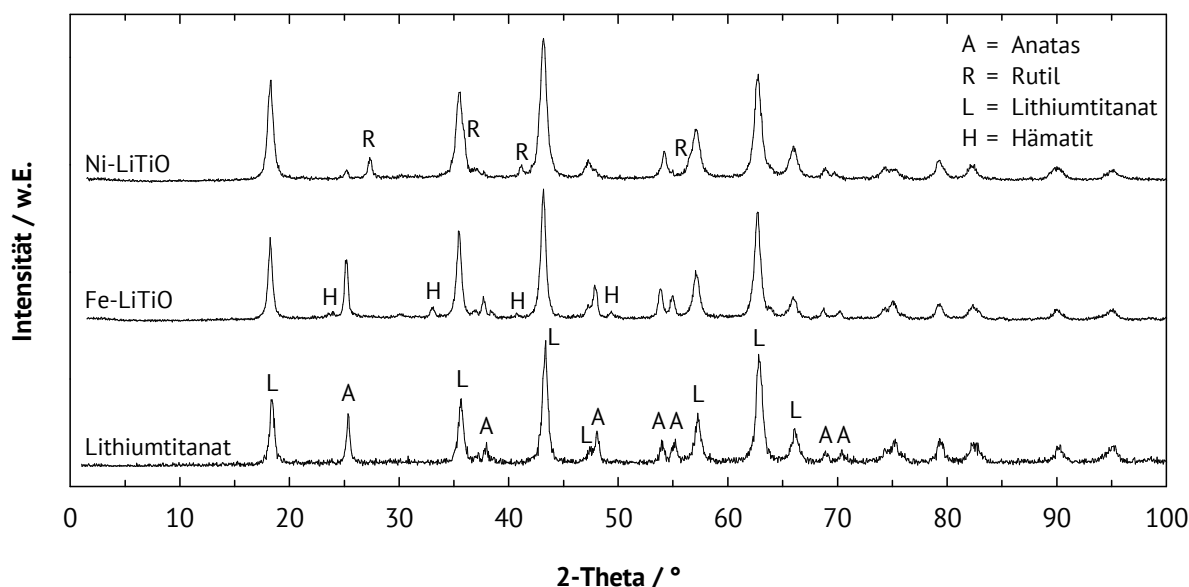


Abbildung 5.6: Pulver-Röntgendiffraktogramme der Katalysatoren und von Lithiumtitanat. Referenz für Lithiumtitanat von [77], für Anatas sowie Rutil von [97] und für Hämatit von [99].

### 5.1.3 Katalytische Eigenschaften

Anhand der Ergebnisse aus Kapitel 4 und den Informationen aus der Literatur ist am nickelhaltigen Katalysator eine Methanisierungsreaktion und am eisenhaltigen Katalysator eine Fischer-Tropsch-Synthese zu erwarten. Aufgrund der unterschiedlichen Stöchiometrie der zugrunde liegenden Reaktionen wurde die Hydrierung von Kohlendioxid mit unterschiedlichen Verhältnissen von Wasserstoff zu Kohlendioxid durchgeführt. Für die Methanisierungsreaktion am nickelhaltigen Katalysator wurde ein Verhältnis von  $\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 4$  gewählt, für die Fischer-Tropsch-Synthese am eisenhaltigen Katalysator ein Verhältnis von  $\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 3$ . Zunächst wurde das Laufzeitverhalten der Katalysatoren untersucht, um Informationen zu einer möglichen Katalysatordeaktivierung zu erhalten. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Die Umsatzabnahme mit der Laufzeit ist beim eisenhaltigen Katalysator mit  $0,36 \text{ \%} \cdot \text{h}^{-1}$  deutlich größer als beim nickelhaltigen Katalysator ( $0,16 \text{ \%} \cdot \text{h}^{-1}$ ).

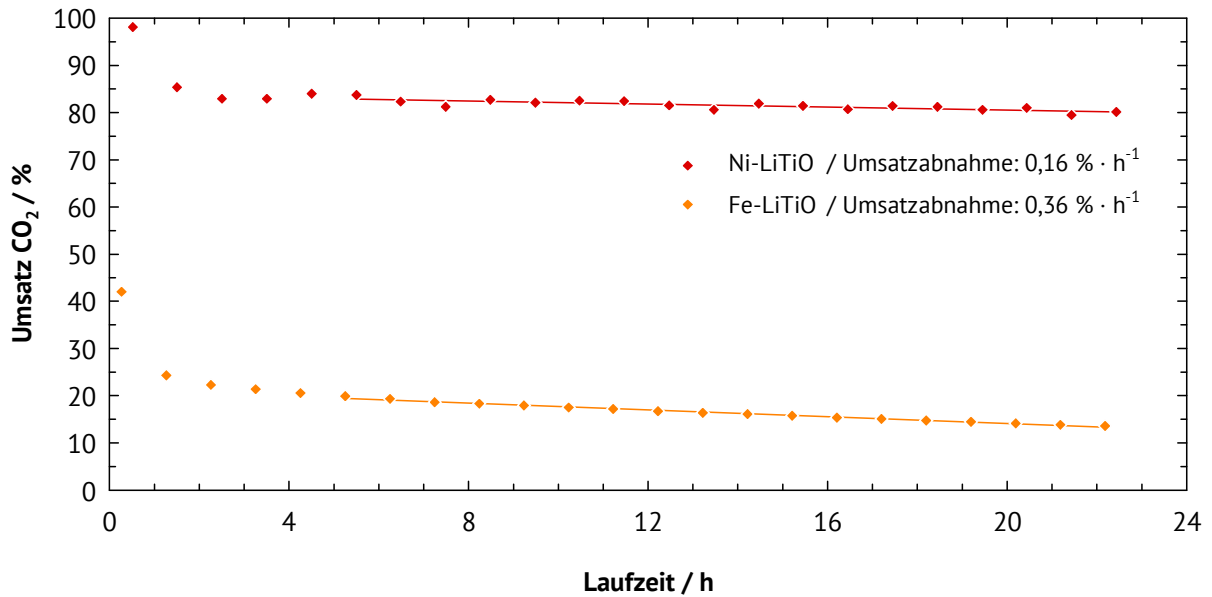


Abbildung 5.7: Laufzeitverhalten von Ni-LiTiO und Fe-LiTiO in der Hydrierung von CO<sub>2</sub> unter konstanten Reaktionsbedingungen: T<sub>r</sub> = 350 °C, p<sub>R</sub> = 20 bar, m<sub>Kat</sub> = 0,5 g, für Ni-LiTiO: W<sub>Kat</sub>/F<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 37,4 g·s·mol<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> = 4:1, für Fe-LiTiO: W<sub>Kat</sub>/F<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 29,0 g·h·mol<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> = 3:1

Umsätze und Ausbeuten an den untersuchten Katalysatoren, ausgehend vom letzten Messpunkt der Laufzeitmessung, sind in Tabelle 5.3 aufgelistet. Hierbei zeigt der nickelhaltige Katalysator das gewünschte Zielprodukt Methan mit einer sehr hohen Selektivität von 98,8 % bei einem Kohlendioxidumsatz von 80,1 %. Der eisenhaltige Katalysator weist einen sehr niedrigen Umsatz von 13,7 % auf, die Selektivität zu den gewünschten C<sub>2+</sub>-Kohlenwasserstoffe beträgt lediglich 9,5 %. Das Hauptprodukt stellt Kohlenmonoxid dar.

Tabelle 5.3: Umsätze und Ausbeuten nach einer Laufzeit von 22 h.

Katalysator	X <sub>CO<sub>2</sub></sub> / %	Y <sub>CO</sub> / %	Y <sub>CH<sub>4</sub></sub> / %	Y <sub>C<sub>2+</sub>-KWS</sub> / %	S <sub>Zielprodukt</sub> / %
Ni-LiTiO	80,1	0,7	79,1	0,3	98,8 (CH <sub>4</sub> )
Fe-LiTiO	13,7	9,7	2,7	1,3	9,5 (C <sub>2+</sub> -KWS)

Durch die Variation der Reaktionstemperatur konnte ein genauerer Einblick in die katalytischen Unterschiede der beiden Katalysatoren gewonnen werden. In Abbildung 5.8 sind die Ergebnisse der Untersuchungen dargestellt. An dem nickelhaltigen Katalysator sind die Selektivitäten zu Methan über den untersuchten Temperaturbereich sehr hoch. Im Vergleich zu dem nickelhaltigen Katalysator auf der Basis von Puralox SCFa-230 als Trägermaterial sind die Umsätze im unteren Temperaturbereich bis einschließlich 350 °C jedoch niedriger.

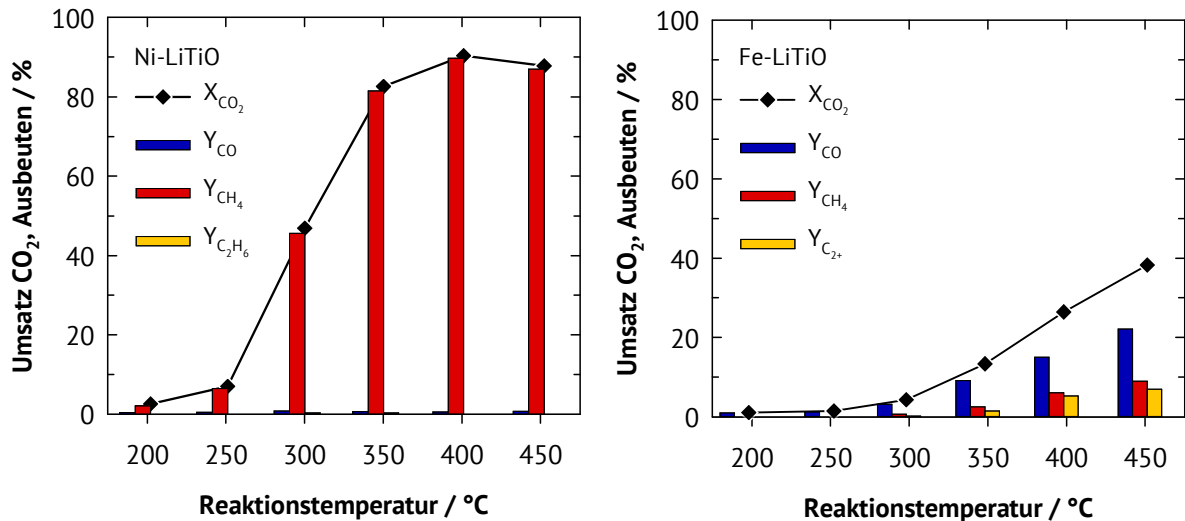


Abbildung 5.8: Umsätze an CO<sub>2</sub> und Produktausbeuten an Ni-LiTiO und Fe-LiTiO. Reaktionsbedingungen:  $p_R = 20$  bar,  $m_{Kat} = 0,5$  g, für Ni-LiTiO:  $W_{Kat}/F_{CO_2} = 134500$  g·s·mol<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> = 4:1, für Fe-LiTiO:  $W_{Kat}/F_{CO_2} = 104500$  g·s·mol<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> = 3:1

Am eisenhaltigen Katalysator wird eine stets hohe Ausbeute von Kohlenmonoxid beobachtet. Erst ab einer Reaktionstemperatur von 400 °C werden Methan und C<sub>2+</sub>-Kohlenwasserstoffe in signifikanten Mengen gebildet. Im Vergleich zum eisenhaltigen Katalysator auf Basis von Puralox SCFa-230 als Trägermaterial sind die Umsätze von Kohlendioxid niedrig und Kohlenmonoxid stellt das Hauptprodukt dar. Der Grund für die niedrige Selektivität zu den C<sub>2+</sub>-Kohlenwasserstoffen könnte möglicherweise auf die Ionentauschereigenschaften des Trägermaterials zurückzuführen sein. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Fischer-Tropsch-Synthese an Eisen über Eisencarbid abläuft. Dabei bilden sich viele verschiedene Kohlenwasserstoffspezies auf der Oberfläche vom Eisen, welche zu Kohlenwasserstoffen rekombinieren (vgl. Kapitel 2.4.3). Hierfür sind Eisenoxid/Eisencarbid-Partikel im Bulk notwendig, damit die Kohlenwasserstoffspezies auf der Oberfläche in direkter Nachbarschaft miteinander reagieren können. Bei einem Ionenaustausch von Eisen mit dem Lithium des Trägermaterials könnte das Eisen zum größten Teil atomar verteilt vorliegen, wodurch eine Rekombination der Kohlenwasserstoffspezies unterbunden werden könnte. Außerdem wäre die Ausbildung der Fischer-Tropsch-aktiven Eisencarbitphase ( $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>) durch die räumliche Distanz der Eisenatome voneinander gehemmt.

Die Analyse der eingesetzten Materialien nach den katalytischen Experimenten mittels N<sub>2</sub>-Physisorption ergab eine spezifische Oberfläche von 45 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> für Ni-LiTiO und 40 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> für Fe-LiTiO. Dies ist eine um den Faktor zwei verringerte spezifische Oberfläche im Vergleich zu

den frischen Katalysatoren. Hiermit wird der große Nachteil von titanreichen Trägermaterialien deutlich. Während die katalytische Aktivität oft groß im Vergleich zu anderen Trägermaterialien ist, fehlt hier die strukturelle Stabilität des Trägermaterials.

### 5.2 Titan-Aluminium-Mischoxide

Die Untersuchungen an Lithiumtitanat haben ergeben, dass titanbasierte Trägermaterialien schnell einen Verlust der spezifischen Oberfläche erleiden. Dennoch bieten titanhaltige Trägermaterialien spezielle katalytische Eigenschaften, nicht zuletzt durch das Ausbilden von starken Metall-Träger-Wechselwirkungen (SMSI-Effekt), z. B. mit Nickel. Aus diesem Grund werden im Folgenden Titan-Aluminium-Mischoxide als Trägermaterialien untersucht, um die bessere katalytische Aktivität von Titanoxid, mit der strukturellen Stabilität von Aluminiumoxid zu kombinieren. Da Titansalze in wässrigen Medien sofort zur Hydrolyse neigen, wurden die folgenden Ansätze zur Synthese gewählt:

- Hydrolyse und anschließende Kondensation einer Mischung aus Titantetraisopropoxid und Aluminium-tri-sec-butoxid zu einem makro-/mesoporösen Material.
- Imprägnierung eines trockenen kommerziellen  $\gamma$ -Aluminiumoxids bis zur einsetzenden Feuchte mit Mischungen aus Titantetraisopropoxid und Isopropanol.

#### 5.2.1 Charakterisierung von Titan-Aluminium-Mischoxiden als Trägermaterialien

##### **Einfluss des pH-Wertes auf die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen**

Zunächst wurde der Einfluss des pH-Wertes auf die Synthese von makro-/mesoporösen Titan-Aluminium-Mischoxiden untersucht. Säuren und Basen katalysieren die Hydrolyse und Kondensation von Metallalkoxiden. Dabei unterscheiden sich Säure und Base in der Art des katalytischen Einflusses auf die Hydrolyse- als auch die Kondensationsreaktion. Während die Hydrolysereaktion im sauren Bereich kinetisch begünstigt wird, läuft die Kondensationsreaktion im basischen schneller ab. Darüber hinaus werden bei der sauren Kondensationsreaktion bevorzugt lineare Metalloxid-Polymere gebildet, während sich in basischen und neutralen Medien eher kompakte, verzweigte Metalloxid-Netzwerke ausbilden [100].

Der Einfluss des pH-Wertes macht sich bei den porösen Eigenschaften der synthetisierten Materialien bemerkbar. Sowohl die spezifische Oberfläche als auch das spezifische Porenvolumen sind beim Einsatz von Ammoniakwasser am größten, wobei der mittlere

Porendurchmesser der Mesoporen nach BJH ca. 2,5 nm beträgt (vgl. Tabelle 3.2 und Tabelle 5.4).

Tabelle 5.4: Einfluss des pH-Wertes auf die porösen Eigenschaften der Titan-Aluminium-Mischoxide.

Material	pH-Wert	Säure / Base	Spezifische Oberfläche / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Spezifisches Porenvolumen / $\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$	Modaler Porendurchmesser / nm
TAM-1	1	$\text{HNO}_3$	250	0,18	1,7
TAM-2	1	HCl	270	0,22	2,2
TAM-3	1	$\text{H}_2\text{SO}_4$	115	0,13	3,1
TAM-4	7	neutral	270	0,29	3,1
TAM-5	12	$\text{NH}_3$	340	0,30	2,5

Bei den  $\text{N}_2$ -Physisorptionsisothermen der synthetisierten Materialien handelt es sich nach IUPAC um Typ-IV-Isothermen mit einer H2-Hysterese (vgl. Abbildung 5.9). Speziell die H2-Hysterese deutet auf ein stark vernetztes Porensystem hin, entsprechend wurde der Adsorptionszweig zur Ermittlung der mittleren Porendurchmesser verwendet. Der Verlauf der Adsorptionsisothermen der unter sauren Bedingungen synthetisierten Materialien unterscheidet sich wesentlich von den im neutralen bzw. basischen Bereich hergestellten Materialien.

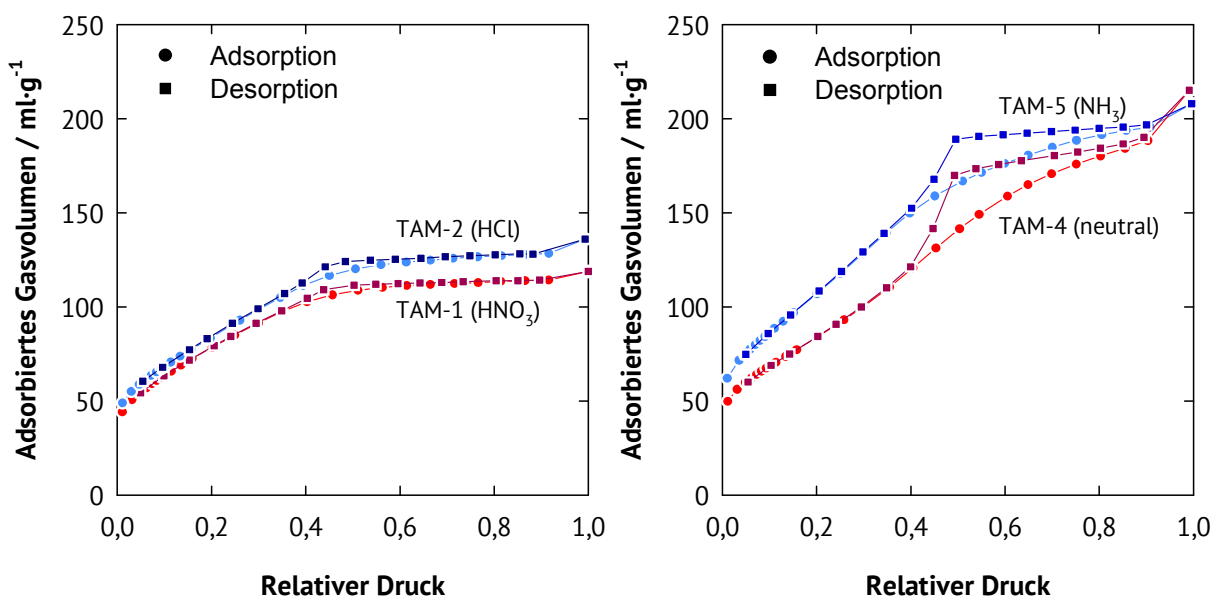


Abbildung 5.9:  $\text{N}_2$ -Physisorptionsisothermen der sauer/basisch bzw. unter neutralen Bedingungen synthetisierten Titan-Aluminium-Mischoxide.

Bei den im saueren Milieu synthetisierten Titan-Aluminium-Mischoxiden flacht die

Adsorptionsisotherme bei einem relativen Druck von 0,5 ab. Dies ist ein Indiz für Mesoporen mit einem relativ kleinen Porendurchmesser. Das Porenvolumen ist ab diesem relativen Druck vollständig mit Adsorbat gefüllt. Bei TAM-4 und TAM-5 steigt das adsorbierte Gasvolumen bis zu einem relativen Druck von 1 stetig an. Dieser Unterschied könnte eine Folge der verschiedenen Mechanismen der Metalloxid-Polymerbildung sein.

Die Pulver-Röntgendiffraktogramme zeigen für die synthetisierten Titan-Aluminium-Mischoxide keine kristallinen Eigenschaften, sondern lediglich eine amorphe Struktur (vgl. Abbildung 5.10). Beugungsreflexe, die auf Titan- oder Aluminiumoxid-Phasen hindeuten, konnten nicht gefunden werden.

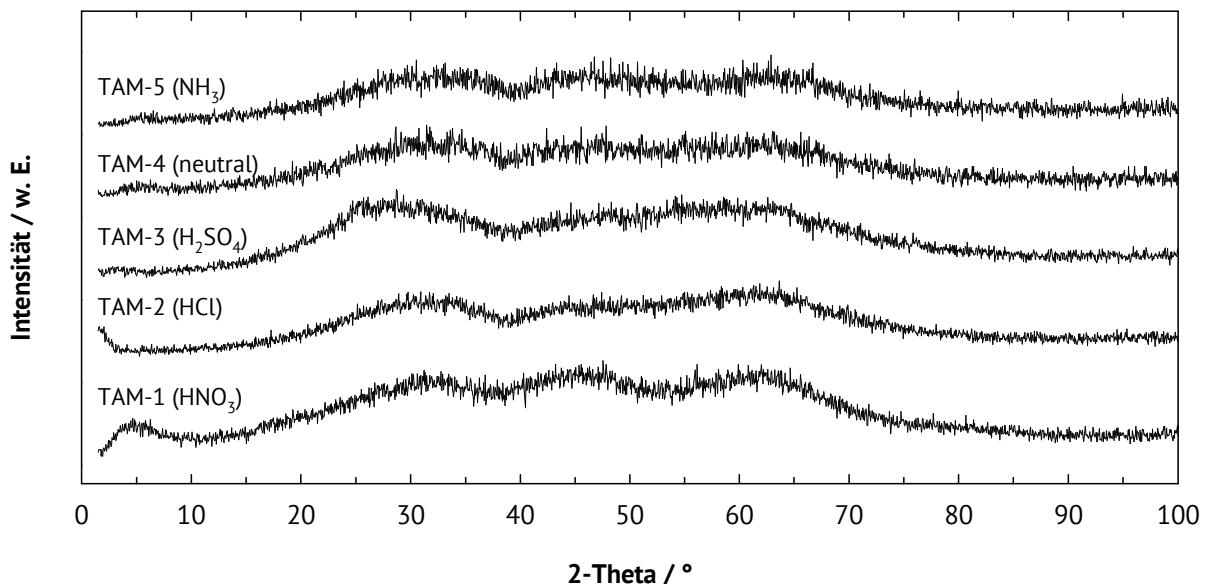


Abbildung 5.10: Pulver-Röntgendiffraktogramme der sauer / basisch bzw. unter neutralen Bedingungen synthetisierten Titan-Aluminium Mischoxide.

Die REM-Aufnahmen der synthetisierten und kalzinierten Titan-Aluminium-Mischoxide sind in Abbildung 5.11 bis Abbildung 5.13 dargestellt. Für die Materialien TAM-1, TAM-2 und TAM-5 können Makroporen im überwiegenden Teil der Partikel beobachtet werden. Bei den Materialien TAM-3 und TAM-4 wurden nur wenige Makroporen gefunden. Die meisten Partikel weisen eine ungeordnete und raue Oberfläche auf. Die Makroporen in den zuvor genannten Titan-Aluminium-Mischoxiden weisen keine einheitlichen Porendurchmesser auf. Dies deutet darauf hin, dass die Größe der Makroporen unabhängig vom eingestellten pH-Wert der Synthesemischung ist. Die innere Oberfläche der gefundenen Makroporen weist eine raue, schwammartige Struktur auf (vgl. Abbildung 5.13 B).

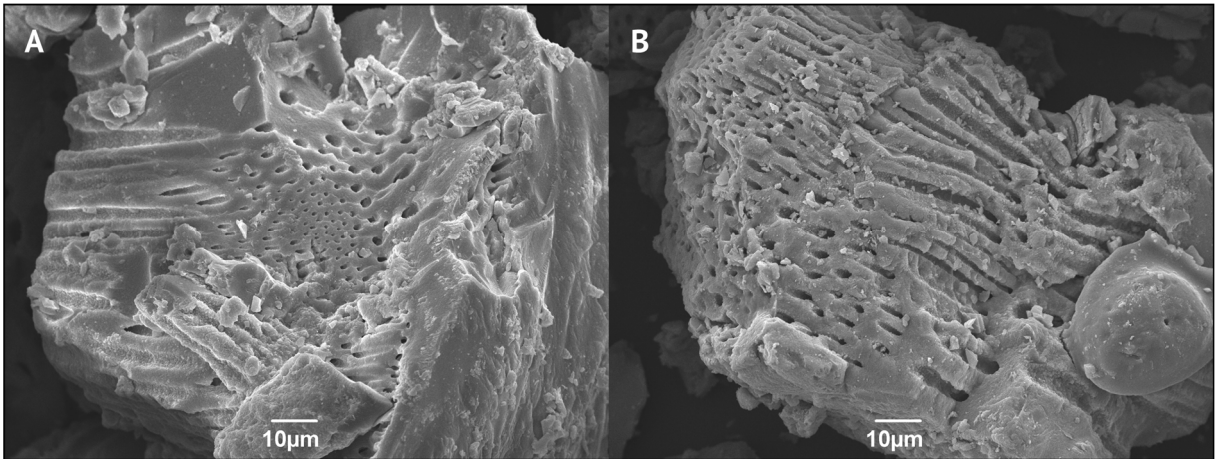


Abbildung 5.11: REM-Aufnahmen der synthetisierten Titan-Aluminium-Mischoxide mit einer 1000-fachen Vergrößerung: A) mit  $\text{HNO}_3$  hergestellt, B) mit  $\text{HCl}$  hergestellt.

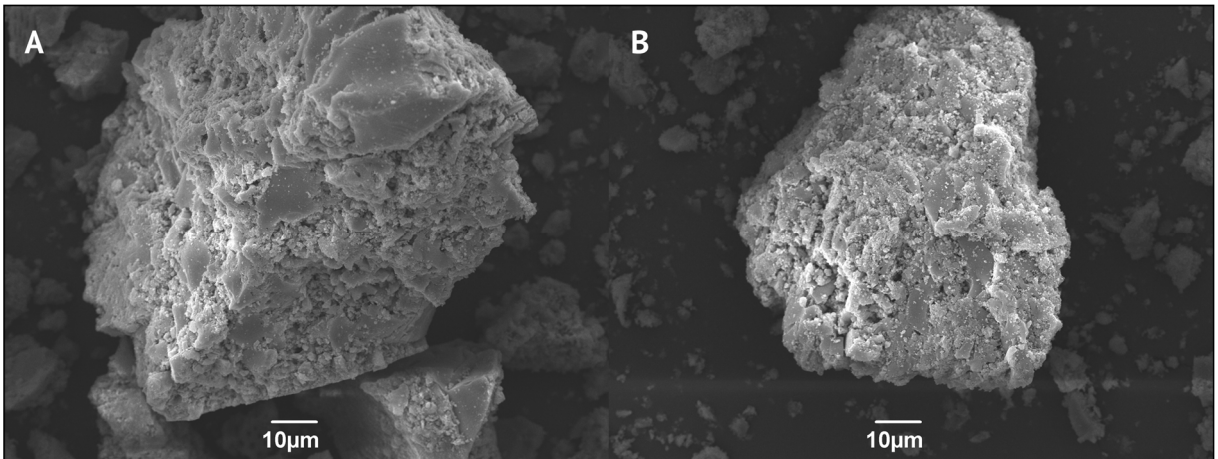


Abbildung 5.12: REM-Aufnahmen der synthetisierten Titan-Aluminium-Mischoxide mit einer 1000-fachen Vergrößerung: A) mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hergestellt, B) ohne Säure oder Base hergestellt.

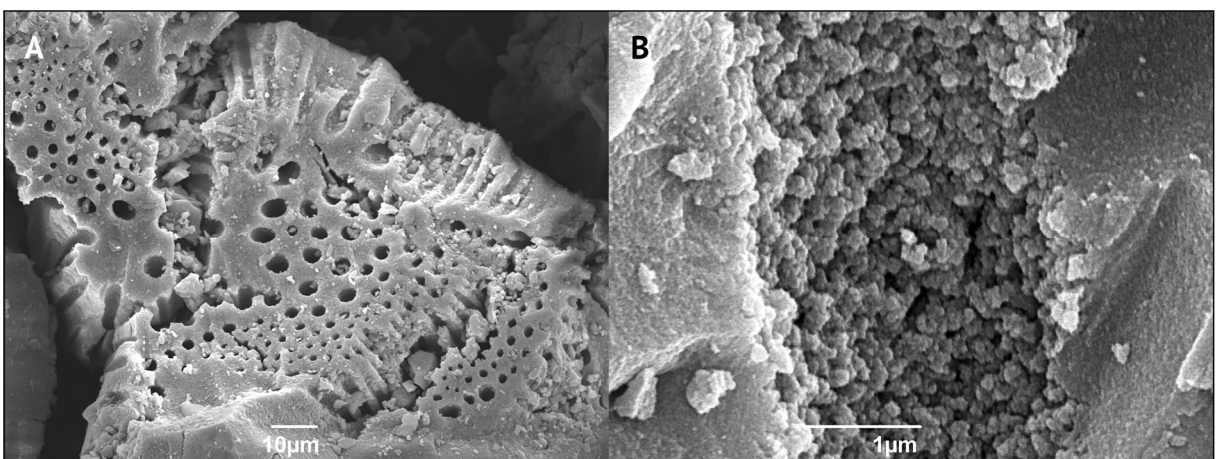


Abbildung 5.13: REM-Aufnahmen des mit  $\text{NH}_3$  synthetisierten Titan-Aluminium-Mischoxids: A) mit 1000-facher Vergrößerung, B) Längsschnitt durch eine Makropore mit 25000-facher Vergrößerung.

### Einfluss der Kalzinertemperatur

Die Titan-Aluminium-Mischoxide aus dem vorhergehenden Kapitel wurden alle bei 500 °C kalziniert. Es soll nun anhand des im basischen Bereich hergestellten Titan-Aluminium-Mischoxids festgestellt werden, wie sich die Temperatur während des Kalzinierens auf die Eigenschaften der synthetisierten Materialien auswirkt.

Die Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorption bezüglich der spezifischen Oberfläche, des spezifischen Porenvolumens und des modalen Porendurchmessers sind in Tabelle 5.5 aufgeführt. Mit steigender Kalzinertemperatur nehmen die Werte für die spezifische Oberfläche und das spezifische Porenvolumen stetig ab. Der modale Porendurchmesser der Mesoporen nimmt stetig zu. Dies ist vermutlich die Folge eines Kollapses kleinerer Mesoporen. Aufschluss hierüber geben auch die N<sub>2</sub>-Physisorptionsisothermen in Abbildung 5.14.

Tabelle 5.5: Einfluss der Kalzinertemperatur auf die porösen Eigenschaften von TAM-6.

Material	Kalzinier- temperatur / °C	Spezifische Oberfläche / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	Spezifisches Porenvolumen / ml·g <sup>-1</sup>	Modaler Porendurchmesser / nm
TAM-6	500	345	0,36	3,1
TAM-6	600	270	0,35	4,7
TAM-6	700	110	0,25	9,1
TAM-6	800	75	0,23	12,3
TAM-6	900	45	0,11	17,0

Die H<sub>2</sub>-Hysterese ist bis zu einer Kalzinertemperatur von 700 °C erkennbar, bei höheren Temperaturen geht diese in eine Hysterese vom Typ H<sub>3</sub> über. Dies ist ein Indiz für den Verlust des Porennetzwerks. Infolge dessen nehmen die spezifische Oberfläche und das spezifische Porenvolumen ab sowie der modale Porendurchmesser zu.

Die Pulver-Röntgendiffraktogramme in Abbildung 5.15 zeigen für das Ausgangsmaterial (TAM-6) und das bei 500 °C kalzinierte Material amorphe Eigenschaften. Erst ab einer Temperatur von 600 °C können die ersten Reflexe bei etwa 25°, 48° und 55° 2-Theta beobachtet werden. Alle drei Reflexe sind der Anatas-Phase von Titandioxid zuzuordnen. Mit steigender Kalzinertemperatur werden die Intensitäten der Reflexe immer größer. Ab ca. 700 °C kann das Wachstum der Rutil-Phase von Titandioxid bei etwa 27°, 36°, 41° und 54° 2-Theta beobachtet werden. Bei 900 °C liegt der überwiegende Teil des Titandioxids in der Rutil-Modifikation vor.



Eine kristalline Phase von Aluminiumoxid konnte ab 800 °C identifiziert werden. Die Reflexe bei 35°, 43°, 52°, 57° sowie 66° und 67° 2-Theta sind der  $\alpha$ -Modifikation zuzuordnen.

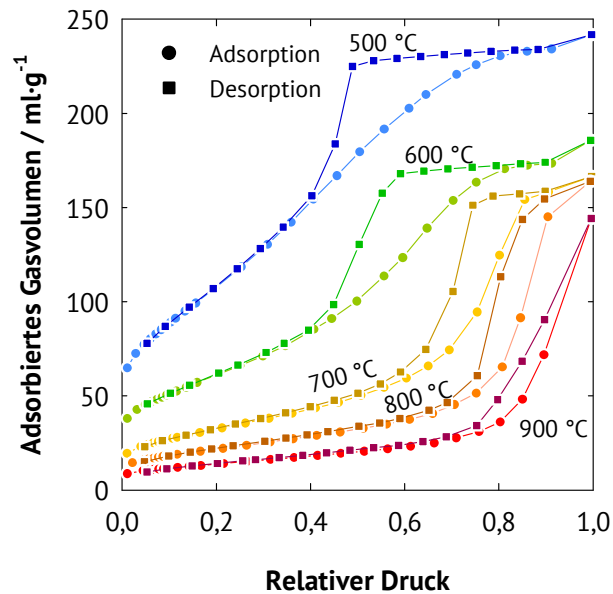


Abbildung 5.14: Einfluss der Kalzinertemperatur auf die N<sub>2</sub>-Physisorption an TAM-6.

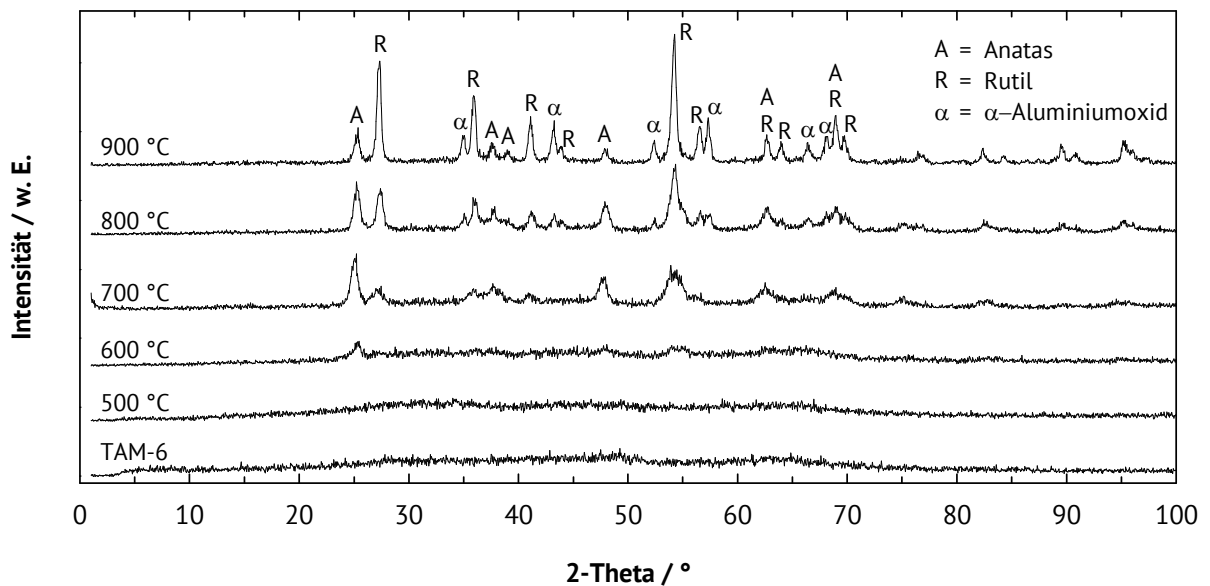


Abbildung 5.15: XRD-Aufnahmen von TAM-6 nach Kalzination bei unterschiedlichen Temperaturen. Referenz für Anatas und Rutil von [97] und für  $\alpha$ -Aluminiumoxid von [101].

Ein Verlust der Makroporen kann unter dem Rasterelektronenmikroskop selbst bei einer Kalzinertemperatur von 900 °C nicht beobachtet werden (vgl. Abbildung 5.16). Jedoch ist eine Veränderung der Oberflächenstruktur der Makroporen in einem Längsschnitt durch die Pore zu

erkennen. Während bei 500 °C und 700 °C die einzelnen Partikel auf der Oberfläche abgerundet sind, erscheinen diese bei 900 °C großflächiger und kantiger (vgl. Abbildung 5.16 und Abbildung 5.17).

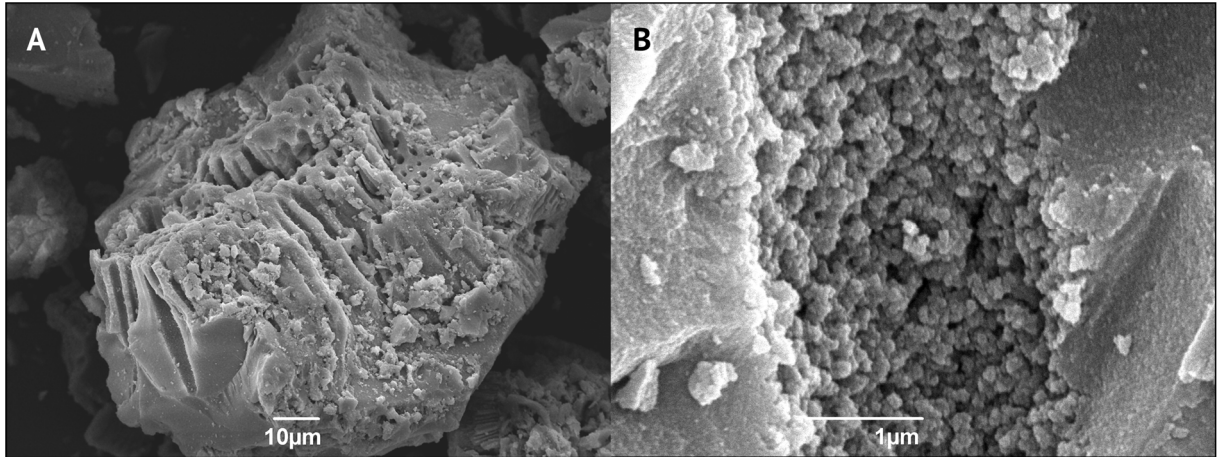


Abbildung 5.16: REM-Aufnahmen von TAM-6: A) nach Kalzination bei 900 °C mit 1000-facher Vergrößerung, B) Längsschnitt durch eine Makropore nach Kalzination bei 500 °C mit 25000-facher Vergrößerung.

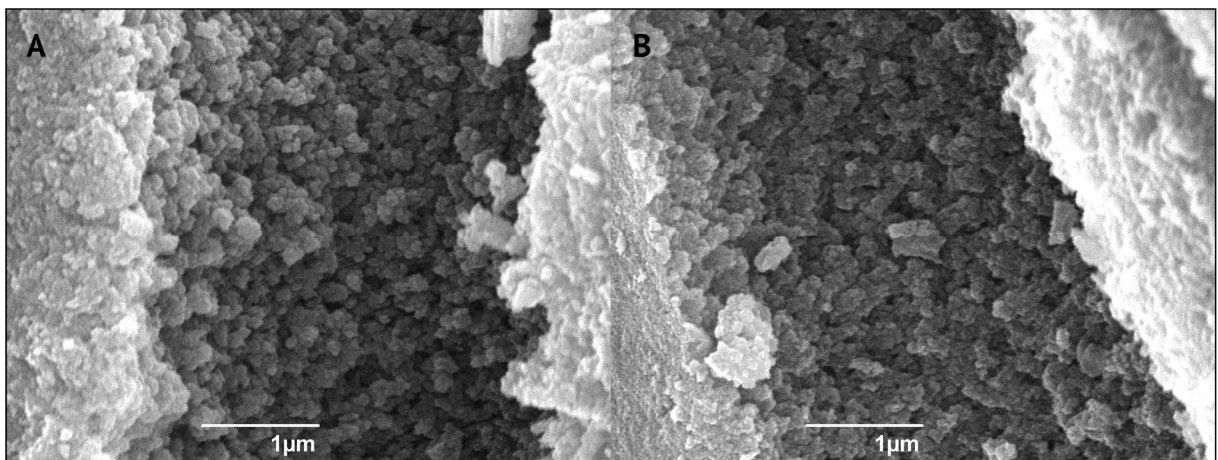


Abbildung 5.17: REM-Aufnahmen vom Längsschnitt durch eine Makropore von TAM-6 mit 25000-facher Vergrößerung: A) nach der Kalzination bei 700 °C, B) nach der Kalzination bei 900 °C.

Anhand der Untersuchungen zur thermischen Stabilität der Titan-Aluminium-Mischoxide sind während der Katalysatorpräparation, -aktivierung sowie der Katalyse keine negativen Einflüsse auf die Struktur des Trägermaterials zu erwarten.

### Variation des Titan-Aluminium-Verhältnisses

Die bisherigen Titan-Aluminium-Mischoxide wurden mit einem festen Verhältnis von Titan zu Aluminium synthetisiert. Um den Einfluss dieses Verhältnisses auf die katalytischen Eigenschaften des Trägermaterials und der resultierenden Katalysatoren (Metall und Träger) untersuchen zu können, wurde dieses variiert. Der Gehalt an Titan im Titan-Aluminium-Mischoxid der synthetisierten Materialien ist in Tabelle 5.6 zusammen mit den Ergebnissen der N<sub>2</sub>-Physisorption aufgelistet. Es ist deutlich ersichtlich, wie wenig strukturstabil reines Titandioxid ist, erkennbar an der niedrigen spezifischen Oberfläche für das reine Titandioxid. Erst die Kombination mit Aluminium unter Bildung von Mischoxiden zeigt nach dem Kalzinieren deutlich höhere spezifische Oberflächen und Porenvolumina. Die Ergebnisse für das Mischoxid mit einem Titangehalt von 20 % liegen noch etwas über den bisher untersuchten Mischoxiden mit einem Gehalt von 50 %. Die modalen Porendurchmesser der Mesoporen bewegen sich mit Ausnahme von TAM-11 in derselben Größenordnung.

Tabelle 5.6: Einfluss des Titangehalts auf die porösen Eigenschaften der hergestellten und kalzinierten Mischoxide.

Material	$n_{Ti} \cdot (n_{Ti} + n_{Al})^{-1}$ / %	Spezifische Oberfläche / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	Spezifisches Porenvolumen / ml·g <sup>-1</sup>	Modaler Porendurchmesser / nm
TAM-7	0	235	0,30	3,4
TAM-8	20	355	0,41	3,8
TAM-9	50	345	0,36	3,1
TAM-10	80	145	0,20	4,3
TAM-11	100	20	0,04	nicht ermittelbar.

Die N<sub>2</sub>-Physisorptionsisothermen sind in Abbildung 5.18 dargestellt. Bei allen Isothermen handelt es sich nach IUPAC um Typ-IV-Isothermen, die typisch für mesoporöse Materialien sind. Außer beim Mischoxid mit einem Titangehalt von 50 % zeigt auch das Mischoxid mit einem Titangehalt von 20 % die bereits bekannte H2-Hysterese, welche auf ein Porennetzwerk hindeutet. Bei allen anderen Materialien wird eine Hysterese vom Typ H1 gefunden, welche sich über einen weiten Bereich des relativen Druck erstreckt. Dies deutet auf eine breite Verteilung des Porendurchmessers hin.

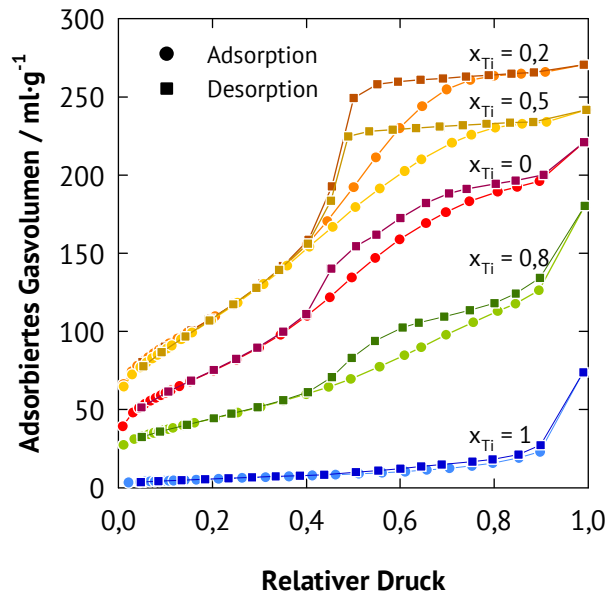


Abbildung 5.18: Einfluss des Titangehalts auf den Verlauf der N<sub>2</sub>-Physisorptionsisothermen.

Die Pulver-Röntgendiffraktogramme in Abbildung 5.19 zeigen die Titan-Aluminium-Mischoxide in der kalzinierten Form. Für einen Titangehalt von 50 % zeigt das Pulver-Röntgendiffraktogramm, wie zuvor beobachtet, keine Reflexe. Bei den reinen Metalloxiden sind die Reflexe der entsprechenden kristallinen Phasen erkennbar. Im Fall von Titanoxid ist die Anatas-Phase mit einem geringen Anteil Rutil-Phase und für Aluminiumoxid die  $\gamma$ -Phase zu beobachten.

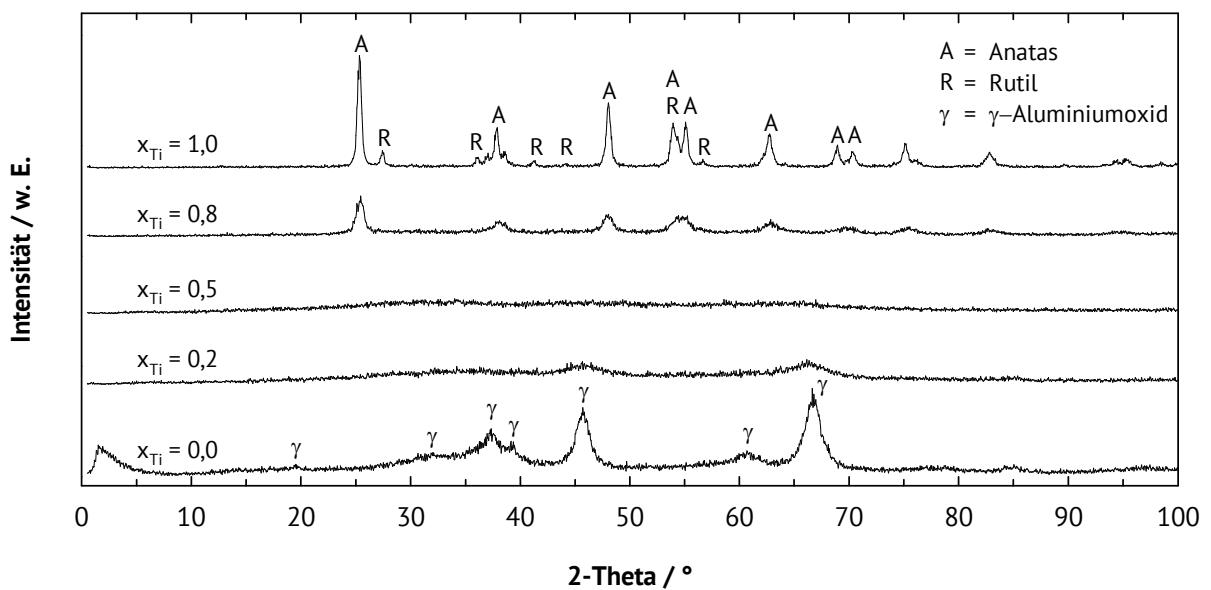


Abbildung 5.19: XRD-Aufnahmen von Titan-Aluminium-Mischoxiden mit verschiedenen Titanteilen. Referenz für Anatas und Rutil aus [97] und für  $\gamma$ -Aluminiumoxid aus [102].

In den Mischoxiden mit einem Anteil von 80 % an Titan sind schwach ausgeprägte Ansätze

der Anatas-Phase zu erkennen. Bei einem Anteil von 80 % Aluminium im Mischoxid sind schwach ausgeprägte Ansätze der  $\gamma$ -Phase zu erkennen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass in der 50 : 50 Mischung keine isolierten Partikel einer reinen Phase aus Aluminium- oder Titanoxid vorliegen.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der synthetisierten Titan-Aluminium-Mischoxide sind in Abbildung 5.20 bis Abbildung 5.22 dargestellt. Die reinen Metalloxide weisen keine Makroporen auf und unterscheiden sich morphologisch von den Mischoxiden. Während die Partikel der reinen Metalloxide aus Aggregaten noch kleinerer Partikel bestehen, weisen die Partikel der Mischoxide die bereits vorgestellte kompakte Struktur mit den Makroporen auf. Die Partikel der Mischoxide mit einem Überschuss des jeweiligen Metalls zeigen vermehrt kleinere Partikelanhaftungen. In Einklang mit den Ergebnissen aus der Pulver-Röntgendiffraktometrie könnte es sich hierbei um die kristallinen Phasen des jeweiligen Metalloxids handeln.

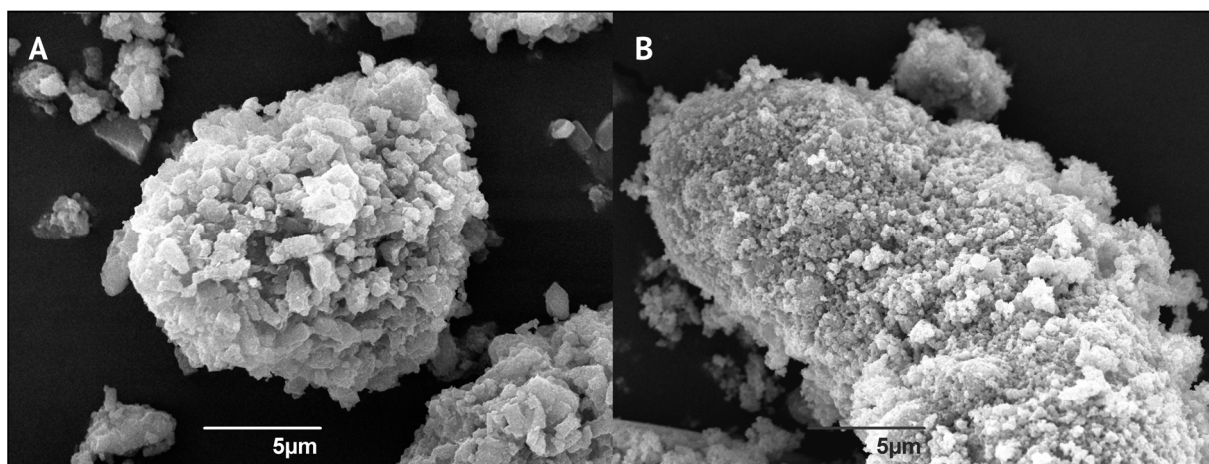


Abbildung 5.20: REM-Aufnahmen mit 5000-facher Vergrößerung von: A) TAM-7 und B) TAM-11.

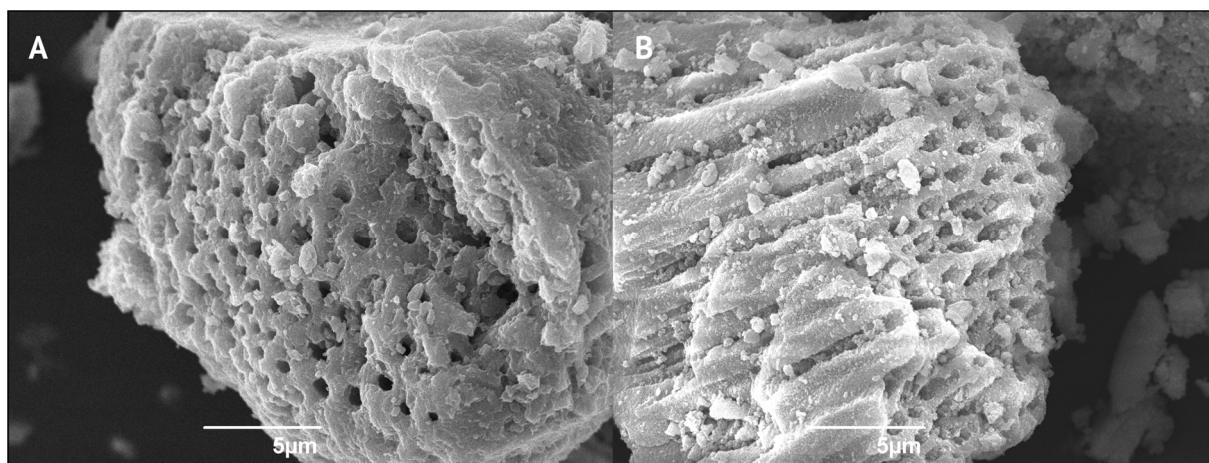


Abbildung 5.21: REM-Aufnahmen mit 5000-facher Vergrößerung von: A) TAM-8 und B) TAM-10.

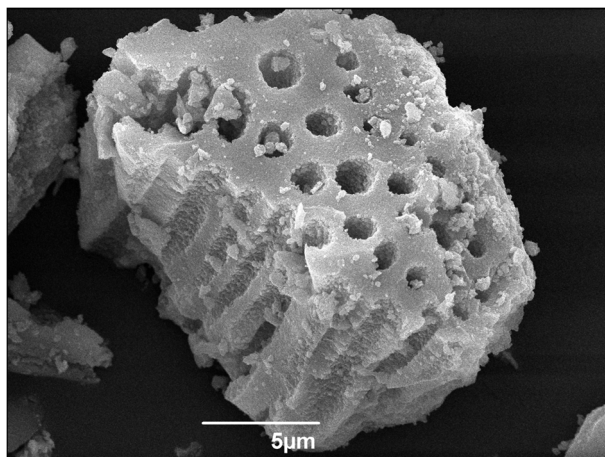


Abbildung 5.22: REM-Aufnahme mit 5000-facher Vergrößerung von TAM-9.

### 5.2.2 Charakterisierung der Katalysatoren

Zur Herstellung von Katalysatoren für die Umwandlung von Kohlendioxid zu Methan wurden die Trägermaterialien mit den unterschiedlichen Titangehalten mit Nickel nach der in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Methode imprägniert.

Die spezifischen Oberflächen und spezifischen Porenvolumina sowie die modalen Porendurchmesser der Mesoporen der Katalysatoren sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst. Im Vergleich zu den nicht imprägnierten Trägermaterialien sind die Werte für die spezifischen Oberflächen und spezifischen Porenvolumina etwas geringer. Die Isothermen sind im Verlauf identisch zu den nicht imprägnierten Materialien. Die XRD-Aufnahmen zeigen aufgrund der geringen Nickelbeladungen keine zusätzlichen Reflexe im Diffraktogramm. Daher wird auf eine Darstellung der  $N_2$ -Physisorptionsisothermen und der Pulver-Röntgendiffraktogramme verzichtet.

Tabelle 5.7: Ergebnisse der  $N_2$ -Physisorption der hergestellten Katalysatoren.

Katalysator	$n_{Ti} \cdot (n_{Ti} + n_{Al})^{-1}$	Ni-Beladung	Spezifische Oberfläche	Spezifisches Porenvolumen	Modaler Porendurchmesser
	/ %	/ %	/ $m^2 \cdot g^{-1}$	/ $ml \cdot g^{-1}$	/ nm
Ni-Tialox-1	0	5	225	0,29	3,9
Ni-Tialox-2	20	5	275	0,37	4,3
Ni-Tialox-3	50	5	225	0,27	3,8
Ni-Tialox-4	80	5	115	0,19	nicht ermittelbar
Ni-Tialox-5	100	5	20	0,04	nicht ermittelbar

Die Ergebnisse der temperaturprogrammierten Reduktion der nickelhaltigen Katalysatoren sind in Abbildung 5.23 dargestellt. Als Referenz wurde zusätzlich noch reines Nickeloxid untersucht, welches aus dem zur Imprägnierung eingesetzten Nickelsalz durch Kalzination hergestellt wurde. Die Kalzinierparameter hierfür wurden analog zu den Katalysatoren gewählt. Für das reine Nickeloxid wurden zwei Reduktionsmaxima bei 309 und 396 °C gefunden. Mit steigendem Aluminiumanteil im Mischoxid verschiebt sich das große Reduktionsmaximum zu höheren Temperaturen, bis es bei reinem Aluminiumoxid als Trägermaterial nicht mehr zu erfassen ist. Zusätzlich steigt die Anzahl der Reduktionsmaxima mit steigendem Aluminiumanteil. Dies kann als ein Indiz für die Bildung verschiedener Nickelspezies angesehen werden. Diese können, wie bereits in Kapitel 4.1 diskutiert, Nickelaluminat sein.

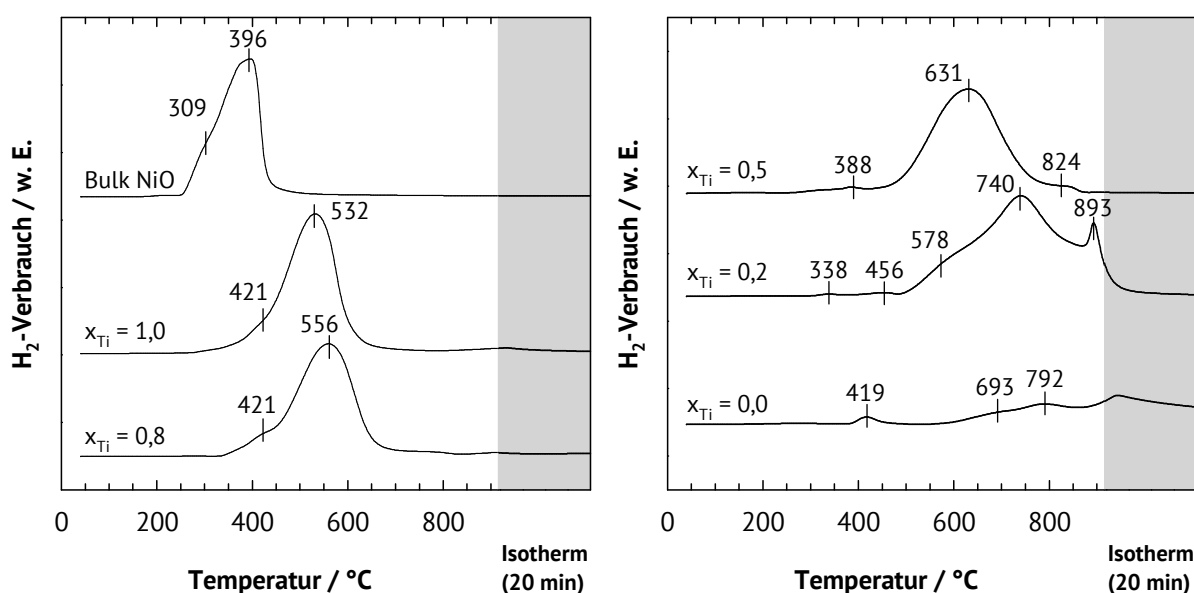


Abbildung 5.23: TPR-Profile der hergestellten nickelhaltigen Katalysatoren.

### 5.2.3 Katalytische Eigenschaften

Zunächst wurden die Umsätze von Kohlendioxid über eine Laufzeit von 24 h bei konstanten Reaktionsbedingungen ermittelt, um Informationen über die Laufzeitstabilität der Katalysatoren zu erhalten. In Abbildung 5.24 sind die Ergebnisse der Laufzeituntersuchung dargestellt. Nach einer Laufzeit von etwa 5 h hat der Kohlendioxidumsatz an den untersuchten Materialien einen näherungsweise stationären Zustand erreicht. Die Umsatzabnahme ist mit einer Rate von maximal  $0,19 \% \cdot h^{-1}$  für Ni-Tialox-1 gering und erlaubt somit die Untersuchung weiterer Reaktionsbedingungen, wie beispielsweise die Reaktionstemperatur, ohne einen Wechsel des Katalysators.

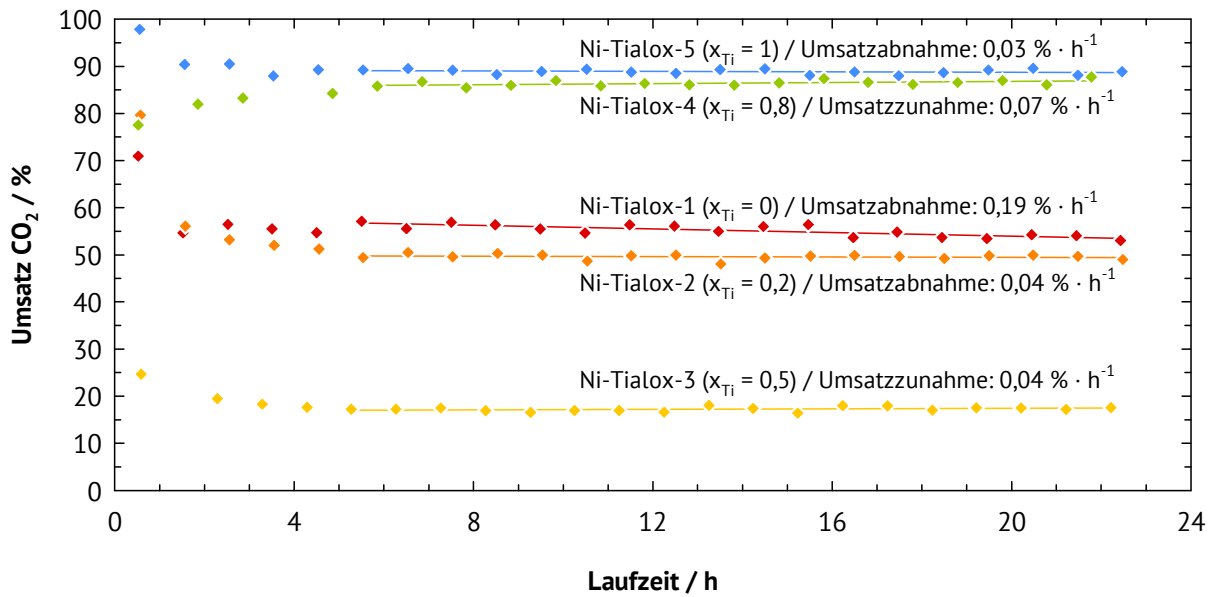


Abbildung 5.24: Laufzeitstabilität der nickelhaltigen Katalysatoren bei der Methanisierung von  $CO_2$ . Reaktionsbedingungen:  $T_R = 350\text{ °C}$ ,  $p_R = 20\text{ bar}$ ,  $m_{Kat} = 0,5\text{ g}$ ,  $W/F_{CO_2} = 37,4\text{ g} \cdot h \cdot mol^{-1}$ ,  $H_2 : CO_2 = 4 : 1$ .

Die Umsätze von Kohlendioxid sowie die Ausbeuten an Kohlenmonoxid und Methan und die Selektivitäten für das Zielprodukt Methan sind in Tabelle 5.8 aufgelistet. Die Daten gelten für eine Laufzeit von 22 h. Die Umsätze an Kohlendioxid geben bereits einen ersten Eindruck für die relativen katalytischen Aktivitäten der untersuchten Materialien. Die höchsten Umsätze sind bei einem Titangehalt im Trägermaterial von 80 % und 100 % zu beobachten. Von den beiden Reaktionsprodukten Kohlenmonoxid und Methan wird letzteres stets mit der höchsten Ausbeute gebildet. Die Selektivitäten zu Methan sind im Fall von Ni-Tialox-3 mit ca. 94,3 % sehr hoch.

Tabelle 5.8: Umsätze, Ausbeuten und Selektivitäten bei der Hydrierung von  $CO_2$  an Nickel auf Titan-Aluminium-Mischoxiden nach einer Laufzeit von 22 h.

Katalysator	$X_{CO_2}$ / %	$Y_{CO}$ / %	$Y_{CH_4}$ / %	$S_{CH_4}$ / %
Ni-Tialox-1	53,1	1,2	51,9	97,6
Ni-Tialox-2	49,1	0,7	48,4	98,4
Ni-Tialox-3	17,9	1,0	16,9	94,3
Ni-Tialox-4	87,8	0,7	87,1	99,2
Ni-Tialox-5	88,9	0,7	88,2	99,2

Durch die Variation der Reaktionstemperatur konnte ein genauerer Einblick in die katalytischen Unterschiede der Materialien gewonnen werden. Die Resultate sind in Abbildung



5.25 dargestellt. Anhand eines Konturdiagramm (C) und der dazugehörigen Legende (B) können die Unterschiede der Hydrierung von Kohlendioxid an den Katalysatoren qualitativ beurteilt werden. Für eine detailliertere Betrachtung der einzelnen Umsätze an Kohlendioxid wurden zwei weitere Darstellungsvarianten gewählt. Diagramm A beinhaltet den Kohlendioxidumsatz aufgetragen über dem Stoffmengenanteil von Titan im Trägermaterial in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur. In Diagramm D können die Kohlendioxidumsätze aufgetragen über der Reaktionstemperatur in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils von Titan im Trägermaterial betrachtet werden.

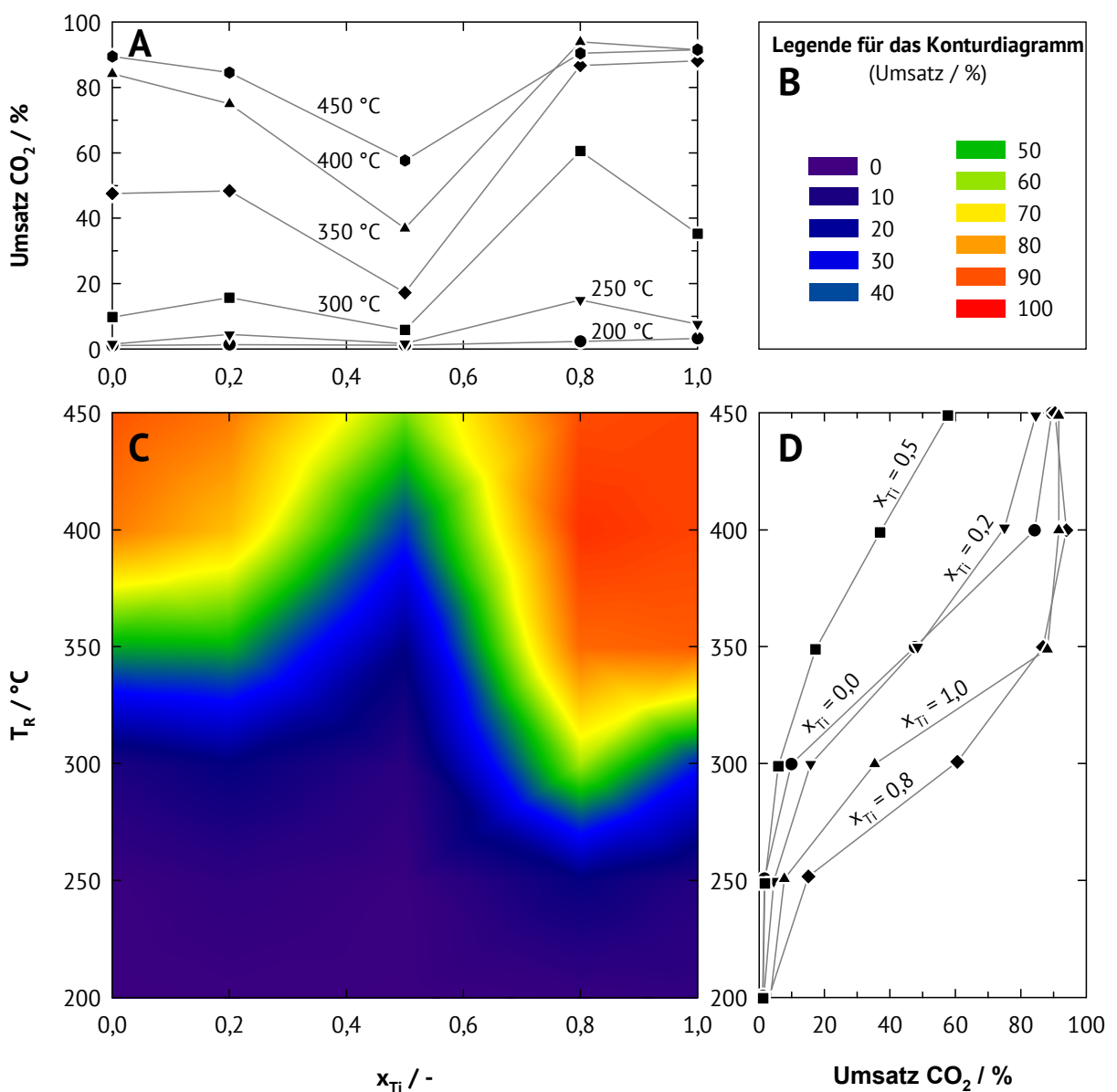


Abbildung 5.25: Methanisierung an nickelhaltigen Titan-Aluminium-Mischoxiden in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur und des Titangehalts im Träger. Reaktionsbedingungen:  $p_R = 20$  bar,  $m_{Kat} = 0,5$  g,  $W_{Kat}/F_{CO_2} = 134500$  g·s·mol<sup>-1</sup>,  $H_2 : CO_2 = 4 : 1$ .

Das Konturdiagramm in Abbildung 5.25 zeigt, dass Ni-Tialox-4 mit seinem Titan-Stoffmengenanteil von 80 % im Träger den größten Umsatz bereits bei einer niedrigeren Temperatur, verglichen mit den anderen Katalysatoren, liefert. Bei Reaktionstemperaturen von 350 bis 450 °C sind die Umsätze von Kohlendioxid für Ni-Tialox-4 und Ni-Tialox-5 annähernd gleich groß und liegen bei 400 °C knapp über 90 %. In diesem Bereich liegt, bedingt durch die Thermodynamik, die Grenze des maximal möglichen Umsatzes für die Methanisierung von Kohlendioxid. Der Katalysator Ni-Tialox-3 mit äquimolaren Mengen an Titan und Aluminium im Trägermaterial zeigt überraschenderweise eine deutlich schlechtere katalytische Aktivität als die anderen Katalysatoren. Sowohl die Reduzierbarkeit des Nickels, als auch die spezifische Oberfläche weichen nicht wesentlich von den anderen untersuchten Katalysatoren ab. Lediglich die Struktur des Mischoxids ist amorph und weist keine kristallinen Eigenschaften auf. Wie in Kapitel 2 beschrieben, haben jeweils Träger und Aktivkomponente bei der Hydrierung von Kohlendioxid eine bestimmte Funktion im Reaktionsmechanismus, wobei die eigentliche Reaktion meist an der Grenze zwischen Träger und Aktivkomponente stattfindet. Es besteht die Möglichkeit, dass ein Teilschritt der Reaktion auf dem Träger von Ni-Tialox-3 aufgrund dessen amorpher Struktur nur gehemmt stattfinden kann.

Betrachtet man die physikalischen Eigenschaften und die Ergebnisse der Katalyse mit Ni-Tialox-1 und Ni-Tialox-5, so erkennt man deutlich die Vor- und Nachteile von reinem Aluminium- und Titanoxid als Trägermaterial. Der Katalysator mit Titanoxid ist bereits bei niedrigeren Temperaturen deutlich aktiver als der Katalysator mit Aluminiumoxid. Im Gegensatz hierzu ist der Katalysator auf Basis von Aluminiumoxid strukturell stabiler und weist im Kontrast zu dem Katalysator mit Titanoxid eine große spezifische Oberfläche auf (vgl. Tabelle 5.7 und Tabelle 5.9).

Tabelle 5.9: Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorption an den gebrauchten Katalysatoren.

Katalysator	Spezifische Oberfläche / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	Spezifisches Porenvolumen / ml·g <sup>-1</sup>	Modaler Porendurchmesser / nm
Ni-Tialox-1	125	0,22	5,1
Ni-Tialox-2	215	0,40	6,6
Ni-Tialox-3	120	0,27	nicht ermittelbar
Ni-Tialox-4	65	0,15	nicht ermittelbar
Ni-Tialox-5	15	0,03	nicht ermittelbar

Der Einfluss der strukturellen Stabilität von Aluminiumoxid lässt sich auch an den Katalysatoren auf Basis der Mischoxide erkennen. Dieser Effekt wird jedoch mit sinkendem Aluminiumanteil im Mischoxid geringer, sodass die spezifische Oberfläche und das spezifische Porenvolumen immer weiter abnehmen.

### 5.3 Titanoxid-beschichtetes Aluminiumoxid

Die in Kapitel 5.2 erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass Katalysatoren mit Titanoxid als Trägermaterial eine deutlich gesteigerte Aktivität im Vergleich zu Katalysatoren auf Basis von Aluminiumoxid aufweisen können. Hierfür ist jedoch ein hoher Titangehalt im Trägermaterial nötig, was wiederum zu stark reduzierten spezifischen Oberflächen und spezifischen Porenvolumina führt. Aus diesem Grund wird im Folgenden ein anderer Ansatz zur Herstellung der Mischoxide gewählt. Ein bereits fertiges, kommerziell erhältliches  $\gamma$ -Aluminiumoxid soll mit Titanoxid beschichtet werden. Das Ziel ist eine hohe Titanoxidkonzentration auf der Oberfläche des  $\gamma$ -Aluminiumoxids.

Zur Abschätzung der Titandioxidbedeckung wurden folgende Betrachtungen herangezogen: Das Titandioxid liegt als Anatas vor, welches nach Hermann-Mauguin-Symbolik in der Raumgruppe 141 (I41/amd) kristallisiert mit  $a = b = 0,3784 \text{ nm}$  und  $c = 0,9514 \text{ nm}$ . Die Schichtdicke soll die Länge einer Einheitszelle entlang der Achse  $a$  mit  $0,3785 \text{ nm}$  betragen. In Abbildung 5.26 ist der Ausschnitt eines Anatas-Kristallgitters dargestellt. Die Größe beträgt eine Einheitszelle entlang der  $a$ -Achse, 6 Einheitszellen entlang der  $b$ -Achse und 3 Einheitszellen entlang der  $c$ -Achse. Dies bedeutet, dass zwischen  $b$  und  $c$  eine Fläche von  $6,48 \text{ nm}^2$  aufgespannt wird, in der sich 72 Titanatome befinden. Hieraus ergibt sich eine Atomdichte von  $11,11 \text{ Titanatomen pro nm}^2$  oder  $18,45 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ . Mit einer spezifischen Oberfläche von  $225 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  des eingesetzten  $\gamma$ -Aluminiumoxids wären somit ca.  $4,15 \text{ mmol Titan pro Gramm Aluminiumoxid}$  für eine komplette Bedeckung bei homogener Verteilung erforderlich.

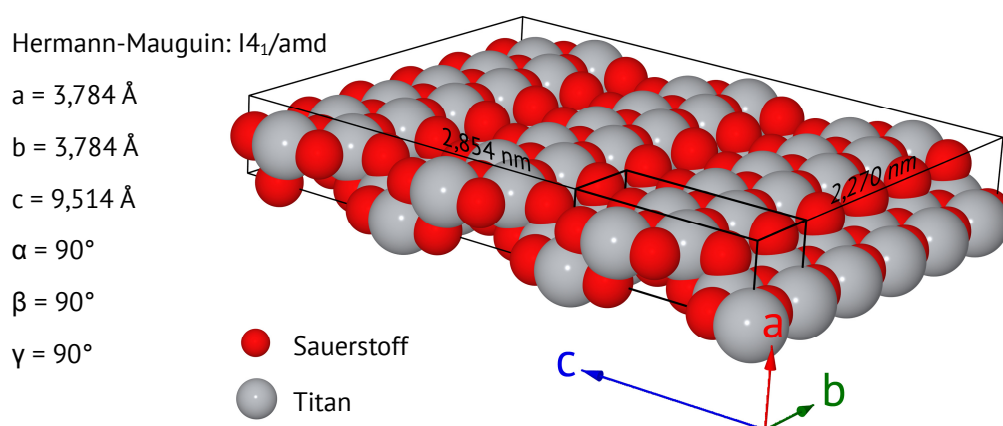


Abbildung 5.26: Darstellung einer Monoschicht von Anatas ( $1 \times 6 \times 3$  Einheitszellen), aufgespannt in der Fläche  $b \times c$ .

### 5.3.1 Charakterisierung der Titanoxid-beschichteten $\gamma$ -Aluminiumoxide

Die  $N_2$ -Physisorptionsisothermen der untersuchten Materialien sind in ihrem Verlauf identisch zu der  $N_2$ -Physisorptionsisotherme von Puralox SCFa-230 (siehe Abbildung 4.1, Kapitel 4.1). Es handelt sich um Typ-IV-Physisorptionsisothermen mit H1-Hysterese. Dies ist typisch für das mesoporöse  $\gamma$ -Aluminiumoxid mit zylindrischer Porengeometrie. Die weiteren Ergebnisse der  $N_2$ -Physisorption sind in Tabelle 5.10 aufgelistet. Mit zunehmendem Titanoxidgehalt nehmen sowohl die spezifische Oberfläche als auch das spezifische Porenvolumen und der mittlere Porendurchmesser ab. Dies zeigt, dass das eingesetzte Titan(IV)tetraisopropoxid in die Mesoporen des  $\gamma$ -Aluminiumoxids eingedrungen ist und dort anschließend hydrolysiert wurde.

Tabelle 5.10: Ergebnisse der  $N_2$ -Physisorption der hergestellten titanbeschichteten Aluminiumoxide.

Material	$n_{Ti} \cdot (n_{Ti} + n_{Al})^{-1}$ / %	$\frac{n_{Ti,ist}}{n_{Ti,soll,Monoschicht}}^{-1}$ / %	Spezifische Oberfläche / $m^2 \cdot g^{-1}$	Spezifisches Porenvolumen / $ml \cdot g^{-1}$	Modaler Porendurchmesser / nm
Puralox SCFa-230	0	0,0	225	0,49	6,7
TAB-1	2,7	13,1	220	0,49	6,3
TAB-2	5,4	26,9	215	0,48	6,2
TAB-3	7,7	39,4	210	0,44	6,1
TAB-4	10,7	56,6	210	0,43	6,1
TAB-5	15,2	84,5	195	0,39	5,9

Die Pulver-Röntgendiffraktogramme der synthetisierten und kalziierten Materialien sind in Abbildung 5.27 dargestellt. Als Referenz wurde auch der nicht mit Titan beladene Träger untersucht. Bis zu einem Titangehalt von 5,4 mol-% auf dem  $\gamma$ -Aluminiumoxid wurden keine weiteren Reflexe außer denen des Trägermaterials gefunden. Erst ab einem Titangehalt von 7,7 mol-% in TAB-3 ist die Anatas-Phase von Titandioxid bei  $26^\circ$  2-Theta erkennbar. Mit steigendem Titangehalt erscheinen weitere Reflexe der Anatas-Phase mit ebenfalls steigender Intensität.

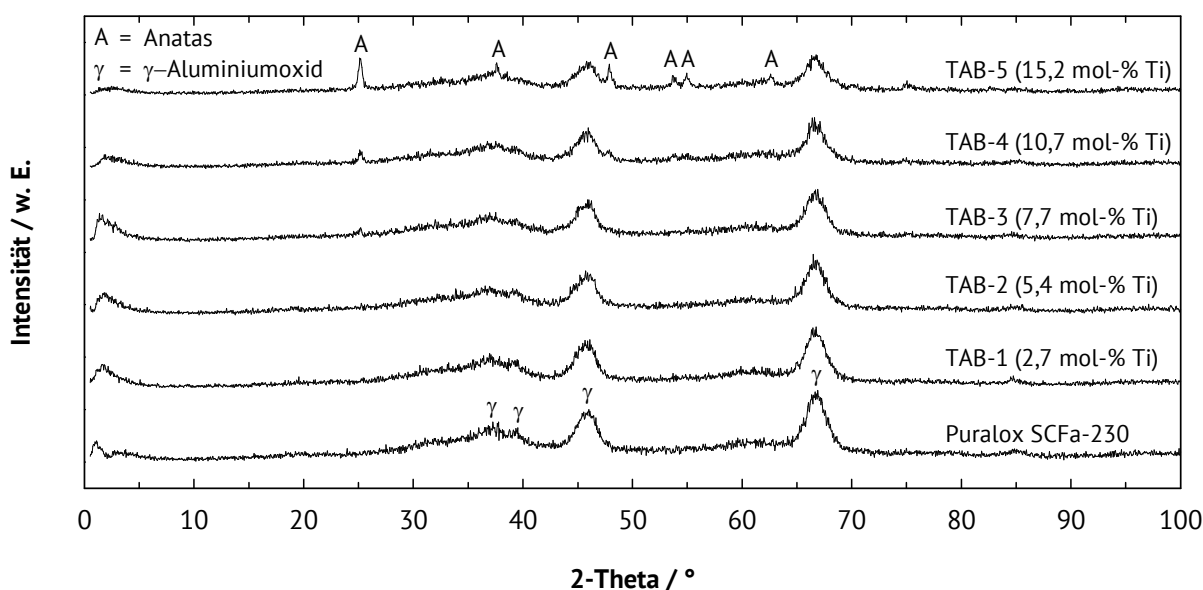


Abbildung 5.27: Pulver-Röntgendiffraktogramme der titanbeschichteten Aluminiumoxide. Referenz für Anatas aus [97] und für  $\gamma$ -Aluminiumoxid aus [102].

### 5.3.2 Charakterisierung der Katalysatoren

Die  $N_2$ -Physisorptionsisothermen der untersuchten Materialien sind in ihrem Verlauf identisch zu der  $N_2$ -Physisorptionsisotherme von Puralox SCFa-230. Es handelt sich um Typ-IV-Physisorptionsisothermen mit H1-Hysterese. Dies ist typisch für das mesoporöse  $\gamma$ -Aluminiumoxid mit zylindrischer Porengeometrie. Die Ergebnisse der  $N_2$ -Physisorption sind in Tabelle 5.11 aufgelistet. Die Beladung mit 5 Gew.-% Nickel führt zu niedrigeren spezifischen Oberflächen, spezifischen Porenvolumina und modalen Porendurchmessern.

Die Pulver-Röntgendiffraktogramme der untersuchten Katalysatoren zeigen keine zusätzlichen Informationen im Vergleich zu den Trägermaterialien. Aus diesem Grund wird auf eine Darstellung hier verzichtet.

Tabelle 5.11: Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorption an den hergestellten Katalysatoren.

Katalysator	$n_{\text{Ti}} \cdot (n_{\text{Ti}} + n_{\text{Al}})^{-1}$ / %	Ni-Beladung / Gew.-%	Spezifische Oberfläche / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	Spezifisches Porenvolumen / ml·g <sup>-1</sup>	Modaler Porendurchmesser / nm
Ni-Tialox-Ref	0	5	210	0,47	6,6
Ni-Tialox-6	2,7	5	210	0,44	6,3
Ni-Tialox-7	5,4	5	200	0,42	5,9
Ni-Tialox-8	7,7	5	190	0,39	5,9
Ni-Tialox-9	10,7	5	190	0,38	5,9
Ni-Tialox-10	15,2	5	180	0,34	5,6

Die Ergebnisse der temperaturprogrammierten Reduktion der Katalysatoren sind in Abbildung 5.28 dargestellt. Zusätzlich sind als Referenz Messungen von reinem Nickeloxid und Nickel auf Titanoxid (Ni-Tialox-5) gegeben. Wie bereits im vorangegangenen Kapitel erläutert, verschiebt sich das Reduktionsmaximum von reinem Nickeloxid (396 °C) über Nickel auf Titandioxid (532 °C) hin zu Nickel auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid (760 °C) zu höheren Temperaturen.

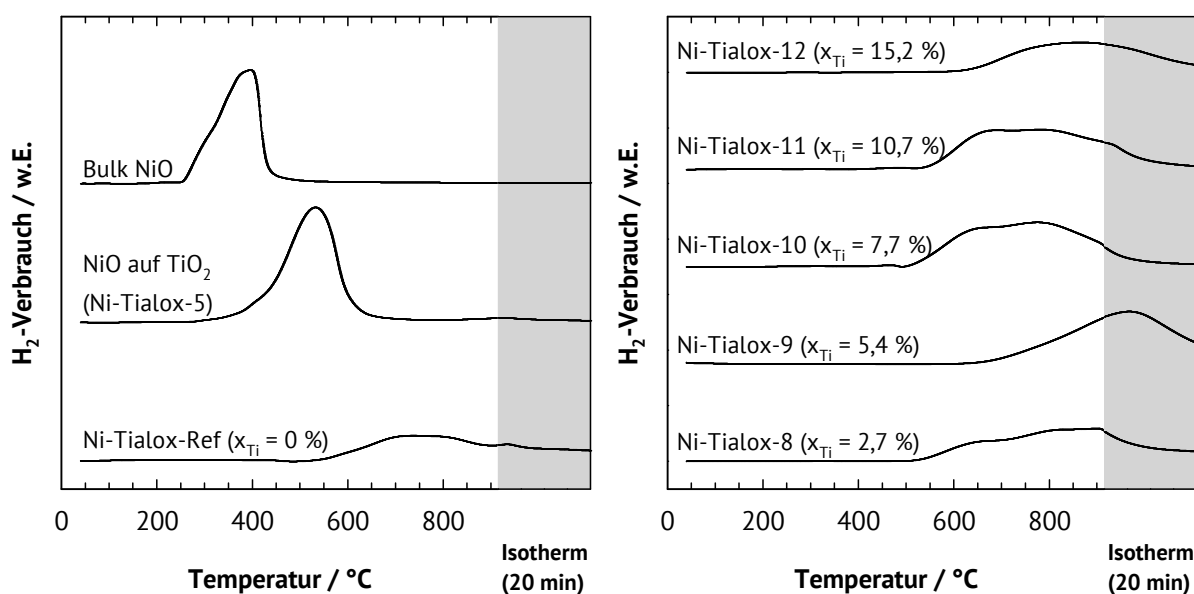


Abbildung 5.28: TPR-Profile der hergestellten nickelhaltigen Katalysatoren.

Im letzten Fall sind weitere Reduktionsmaxima bei noch höheren Temperaturen nicht auszuschließen. Bei der Betrachtung der Messergebnisse für die Katalysatoren lässt sich im Gegensatz zu den Katalysatoren in Kapitel 4.2.2 kein eindeutiger Trend erkennen. In allen Fällen liegen die Reduktionsmaxima in einem Bereich, wie er generell für Nickel auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid beobachtet wurde. Hierbei sind, wie zuvor bereits erläutert, aller Wahrscheinlichkeit nach

gebildete Nickelaluminat verantwortlich. Dies ist ein Indiz, dass das verwendete Nickelsalz bei der Herstellung möglicherweise nicht auf dem Titanoxid kristallisiert ist, sondern auf nicht beschichteten Stellen des eingesetzten  $\gamma$ -Aluminiumoxids.

### 5.3.3 Katalytische Eigenschaften

Zunächst wurden die Umsätze von Kohlendioxid über eine Laufzeit von 24 h bei konstanten Reaktionsbedingungen untersucht, um eine Aussage über die Laufzeitstabilität der Katalysatoren treffen zu können. In Abbildung 5.29 sind die Ergebnisse der Laufzeituntersuchungen dargestellt. Nach einer Einlaufphase von etwa 5 h hat der Kohlendioxidumsatz an den untersuchten Materialien einen näherungsweise stationären Zustand erreicht. Die Umsätze an Kohlendioxid nehmen nur gering zu. Die Umsatzzunahme beträgt maximal  $0,26 \% \cdot h^{-1}$  an Ni-Tialox-10. Möglicherweise wird dies durch eine nachträgliche Aktivierung der Katalysatoren während der Katalyse hervorgerufen.

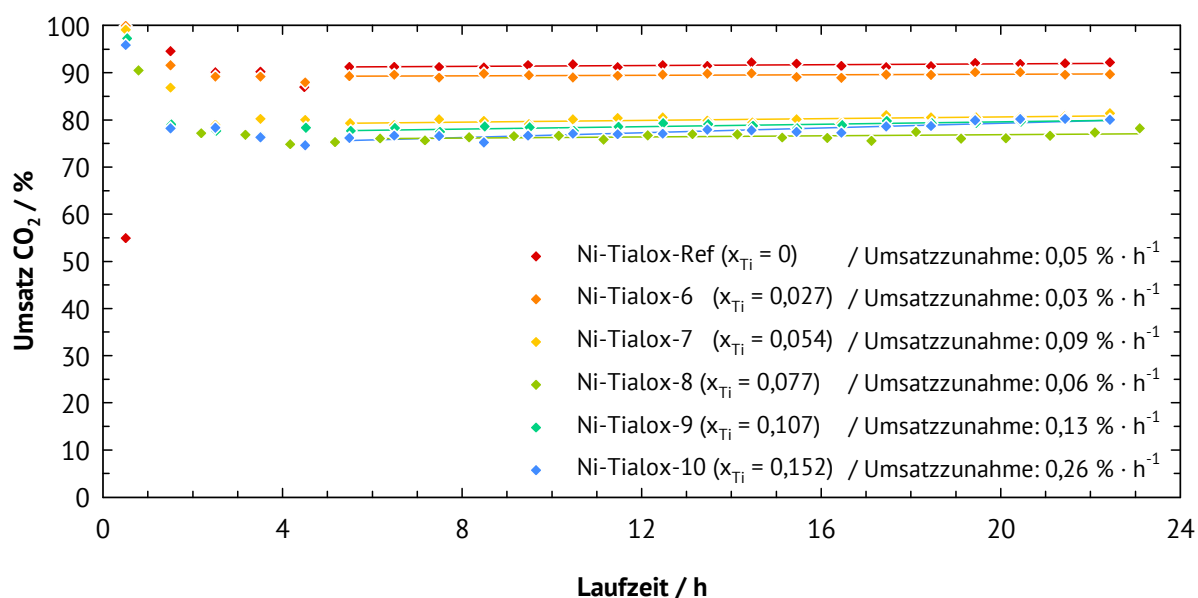


Abbildung 5.29: Laufzeitverhalten der  $CO_2$ -Umsätze an den nickelhaltigen, Titanoxid-beschichteten Katalysatoren bei der Methanisierung von  $CO_2$ . Reaktionsbedingungen:  $T_R = 350 \text{ } ^\circ C$ ,  $p_R = 20 \text{ bar}$ ,  $m_{Kat} = 0,5 \text{ g}$ ,  $W/F_{CO_2} = 37,4 \text{ g} \cdot h \cdot mol^{-1}$ ,  $H_2 : CO_2 = 4 : 1$ .

Die Umsätze von Kohlendioxid und die Produktzusammensetzung sind in Tabelle 5.12 aufgelistet. Die Informationen stammen vom jeweils letzten Messpunkt, nach einer Laufzeit von 22 h. Die Umsätze von Kohlendioxid geben bereits einen ersten Eindruck der katalytischen Aktivität der untersuchten Materialien. Die höchsten Umsätze sind bei einem Titangehalt im Trägermaterial von 0 % und 2,7 % im Trägermaterial zu beobachten. Von den beiden Produkten

Kohlenmonoxid und Methan wird letzteres stets mit der höchsten Ausbeute gebildet. Die Selektivitäten für Methan sind mit 99,3 % im Fall von Ni-Tialox-10 sehr hoch.

Tabelle 5.12: Umsätze und Ausbeuten bei der Hydrierung von Kohlendioxid zu Methan an nickelhaltigen, Titanoxid-beschichteten Katalysatoren.

<b>Katalysator</b>	<b>X<sub>CO<sub>2</sub></sub></b> <b>/ %</b>	<b>Y<sub>CO</sub></b> <b>/ %</b>	<b>Y<sub>CH<sub>4</sub></sub></b> <b>/ %</b>	<b>S<sub>CH<sub>4</sub></sub></b> <b>/ %</b>
Ni-Tialox-Ref	92,2	0,3	91,9	99,7
Ni-Tialox-6	89,7	0,4	89,3	99,6
Ni-Tialox-7	81,4	0,4	81,0	99,5
Ni-Tialox-8	77,8	0,4	77,4	99,5
Ni-Tialox-9	79,9	0,5	79,4	99,4
Ni-Tialox-10	80,1	0,4	79,5	99,3

Die Variation der Reaktionstemperatur gibt einen tieferen Einblick in die Unterschiede der Methanisierung von Kohlendioxid an den Katalysatoren. In Abbildung 5.30 sind die Ergebnisse der Untersuchungen dargestellt. Anhand eines Konturdiagramm (C) und der dazugehörigen Legende (B) können die Unterschiede der Methanisierung von Kohlendioxid an den Katalysatoren qualitativ beurteilt werden. Für eine detailliertere Betrachtung der einzelnen Umsätze an Kohlendioxid wurden zwei weitere Darstellungsvarianten gewählt. Diagramm A beinhaltet den Kohlendioxidumsatz aufgetragen über dem Stoffmengenanteil von Titan im Trägermaterial in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur. In Diagramm D können die Kohlendioxidumsätze aufgetragen über der Reaktionstemperatur in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils von Titan im Trägermaterial betrachtet werden.

Das Konturdiagramm in Abbildung 5.30 zeigt, dass die beiden Katalysatoren Ni-Tialox-Ref und Ni-Tialox-6 die höchsten Umsätze an Kohlendioxid liefern. Eine zunehmende Titanbeladung führt zu einer Verschlechterung des Umsatzes. Erst bei einer Reaktionstemperatur von über 400 °C ist der Umsatz an Kohlendioxid für alle Katalysatoren annähernd gleich groß. Mit rund 90 % liegen die Reaktionsumsätze nur geringfügig unter dem thermodynamischen Gleichgewicht. Die katalytische Umwandlung von Kohlendioxid an Nickel auf Puralox SCFa-230 weist generell eine hohe Aktivität für die Methanisierungsreaktion auf. Sie ist gegenüber der katalytischen Umwandlung von Kohlendioxid an dem selbst hergestellten  $\gamma$ -Aluminiumoxid aus Kapitel 5.2 erkennbar höher. Dies wird vermutlich daran liegen, dass die katalytischen und



physikalischen Eigenschaften von  $\gamma$ -Aluminiumoxid maßgeblich von der Art der Herstellung abhängen. Es ist bekannt, dass verschiedene Faktoren bei der Synthese, wie Einsatzstoffe und thermische Behandlung einen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften des resultierenden  $\gamma$ -Aluminiumoxids haben können [103]. Dies könnte auch die Unterschiede zwischen den beiden untersuchten  $\gamma$ -Aluminiumoxiden bei den Ergebnissen der  $N_2$ -Physisorption erklären. Während die spezifischen Oberflächen nahezu identisch sind, weist Puralox SCFa-230 gegenüber TAM-7 ein um ca. 60 % höheres spezifisches Porenvolumen und einen um ca. 100 % größeren modalen

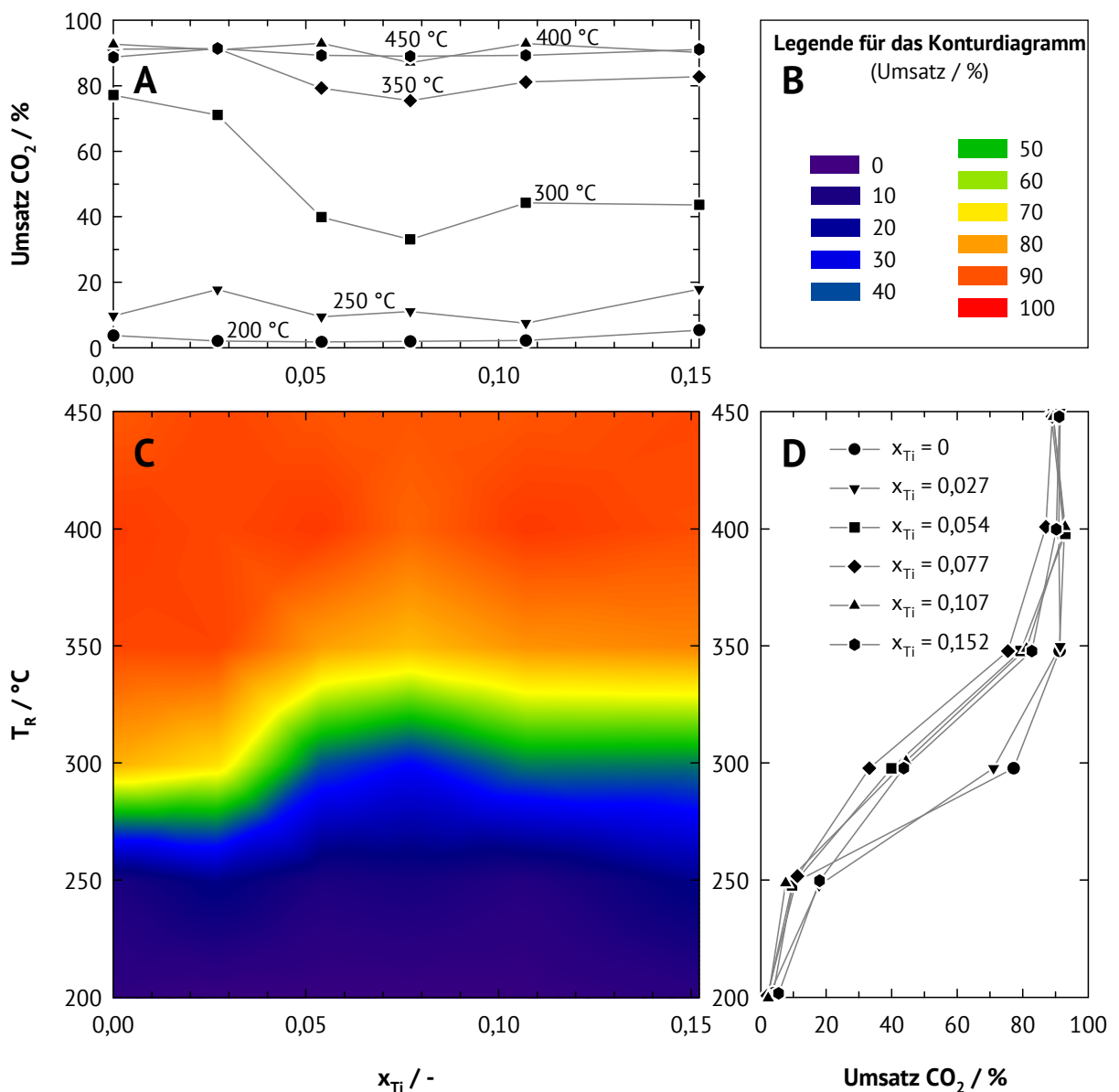


Abbildung 5.30: Methanisierung an nickelhaltigen, Titandioxid-beschichteten Aluminiumoxiden in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur und des Titangehalts im Träger. Reaktionsbedingungen:  $p_R = 20$  bar,  $m_{Kat} = 0,5$  g,  $W_{Kat}/F_{CO_2} = 37,4$  g·h·mol<sup>-1</sup>,  $H_2 : CO_2 = 4 : 1$ .

Porendurchmesser auf (vgl. Tabelle 5.6 und Tabelle 5.10).

In Tabelle 5.13 sind die Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorption an den Materialien nach den katalytischen Experimenten aufgelistet. Es können die gleichen Effekte wie in Kapitel 4.2 beobachtet werden: Es fällt eine Abnahme der spezifischen Oberfläche und eine Zunahme des modalen Porendurchmessers auf.

Tabelle 5.13: Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorption an den nickelhaltigen, Titandioxid-beschichteten Materialien nach den katalytischen Experimenten..

<b>Katalysator</b>	<b>Spezifische Oberfläche / m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup></b>	<b>Spezifisches Porenvolumen / ml·g<sup>-1</sup></b>	<b>Modaler Porendurchmesser / nm</b>
Ni-Tialox-RF	170	0,46	7,8
Ni-Tialox-6	165	0,43	7,4
Ni-Tialox-7	175	0,41	7,0
Ni-Tialox-8	170	0,39	6,9
Ni-Tialox-9	155	0,35	6,7
Ni-Tialox-10	145	0,34	6,7

## 6. Modifizierung der Aktivkomponente

In diesem Kapitel soll untersucht werden, ob die Kombination verschiedener Aktivkomponenten einen positiven Einfluss auf die katalytische Aktivität in der Hydrierung von Kohlendioxid hat. Durch eine mögliche Absenkung der Aktivierungsenergie für die Hydrierung von Kohlendioxid könnten bereits bei niedrigeren Temperaturen höhere Umsätze erzielt werden.

### 6.1 Nickel-Rhodium-Kontakte

Zunächst sollen Kombinationen der Aktivkomponenten mit dem größten Potenzial für die Methanisierung, nämlich Nickel und Rhodium, untersucht werden. Hierbei soll ermittelt werden, ob zwischen den beiden genannten Metallen Mischphasen entstehen und wie sie sich auf die katalytische Aktivität auswirken. Zu diesem Zweck werden verschiedene Anteile von Nickel und Rhodium auf Aluminiumoxid untersucht. Der rhodiumhaltige Katalysator aus Kapitel 4 hat bereits bei einer Beladung von 0,5 Gew.-% sehr hohe Umsätze erreicht. Aus diesem Grund wird hier die gleiche Beladung für die Katalysatoren gewählt. Dies gilt auch für die Gesamtbeladung mit den beiden Aktivkomponenten Rhodium und Nickel in der Mischung.

#### 6.1.1 Charakterisierung der Katalysatoren

Die N<sub>2</sub>-Physisorptionsisothermen der untersuchten Materialien sind in ihrem Verlauf identisch zu der von Puralox SCFa-230 (siehe Abbildung 4.1, Kapitel 4.1). Es handelt sich um Typ IV Physisorptionsisothermen mit H1 Hysterese. Dies ist typisch für das mesoporöse  $\gamma$ -Aluminiumoxid mit zylindrischer Porengeometrie. Die Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorption sind in Tabelle 6.1 aufgelistet.

Tabelle 6.1: Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorption an den hergestellten nickel- und rhodiumhaltigen Katalysatoren.

Katalysator	$m_{\text{Ni}} \cdot (m_{\text{Ni}} + m_{\text{Rh}})^{-1}$	Ni/Rh- Beladung (gesamt)	Spezifische Oberfläche	Spezifisches Porenvolumen	Modaler Poren- durchmesser
	/ %	/ Gew.-%	/ m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	/ ml·g <sup>-1</sup>	/ nm
NiRh-Kat 1	100	0,5	215	0,49	6,7
NiRh-Kat 2	90	0,5	220	0,49	6,6
NiRh-Kat 3	50	0,5	220	0,49	6,6
NiRh-Kat 4	10	0,5	215	0,49	6,7
NiRh-Kat 5	0	0,5	210	0,49	6,7

Sowohl die spezifische Oberfläche, das spezifische Porenvolumen als auch der modale Porendurchmesser aller Katalysatoren liegen in der gleichen Größenordnung wie die von Puralox SCFa-230. Aus den Pulver-Röntgendiffraktogrammen der Katalysatoren konnten keine Informationen zu möglichen Mischphasen der Aktivkomponenten entnommen werden. Die XRD-Aufnahmen entsprechen dem für das  $\gamma$ -Aluminiumoxid Puralox SCFa-230. Aus diesem Grund wird hier auf eine Darstellung verzichtet.

In Abbildung 6.1 sind die Ergebnisse der temperaturprogrammierten Reduktion für die einzelnen Katalysatoren sowie für die reinen Metalloxide von Nickel und Rhodium dargestellt. Während die Reduktionsmaxima für die ungeträgerten Metalloxide bei niedrigen Temperaturen liegen, sind die entsprechenden Reduktionsmaxima der Metalle auf dem  $\gamma$ -Aluminiumoxid zu höheren Temperaturen verschoben. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.1. Die Mischung der beiden Aktivkomponenten Nickel und Rhodium scheint keinen Einfluss auf das Reduktionsmaximum der jeweiligen Spezies zu haben. Insbesondere das Reduktionsmaximum für Rhodium ist in allen Proben, mit Ausnahme von NiRh-Kat 1, zu erkennen. Hierbei ist keine Veränderung der Position zu beobachten. Die negativen Signalverläufe nach den Reduktionsmaxima des geträgerten Rhodiums sind auf eine mögliche Desorption von Wasserstoff zurückzuführen, welcher zuvor durch das Rhodium auf das Aluminiumoxid übertragen wurde (Spillover-Effekt) [104].

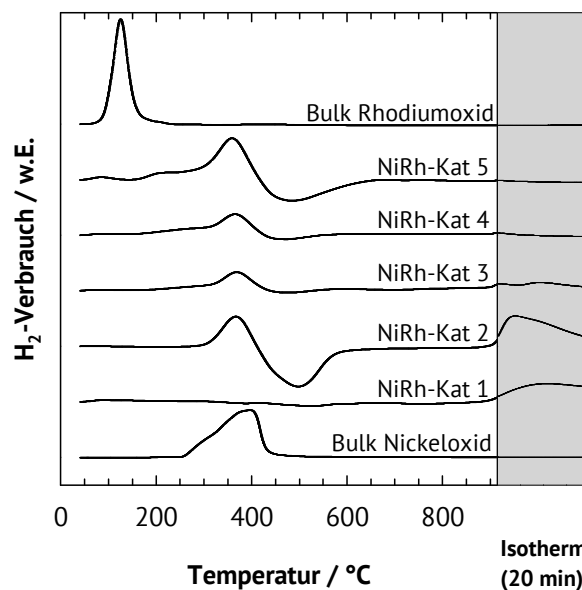


Abbildung 6.1: TPR-Profile der hergestellten nickel- und rhodiumhaltigen Katalysatoren.

### 6.1.2 Katalytische Eigenschaften

Zunächst wurden die Umsätze an Kohlendioxid über eine Laufzeit von 24 h bei konstanten Reaktionsbedingungen untersucht, um detailliertere Informationen über die Laufzeitstabilität der Katalysatoren zu erhalten. In Abbildung 6.2 sind die Ergebnisse der Laufzeituntersuchungen dargestellt. Nach einer Einlaufphase von etwa 5 h hat die katalytische Umwandlung von Kohlendioxid an den untersuchten Materialien einen nahezu stationären Zustand erreicht. An allen Katalysatoren können im untersuchten Zeitraum nur geringe Änderungen der katalytischen Aktivität beobachtet werden. Dies ermöglicht weiterführende Untersuchungen ohne einen Wechsel des Katalysators.

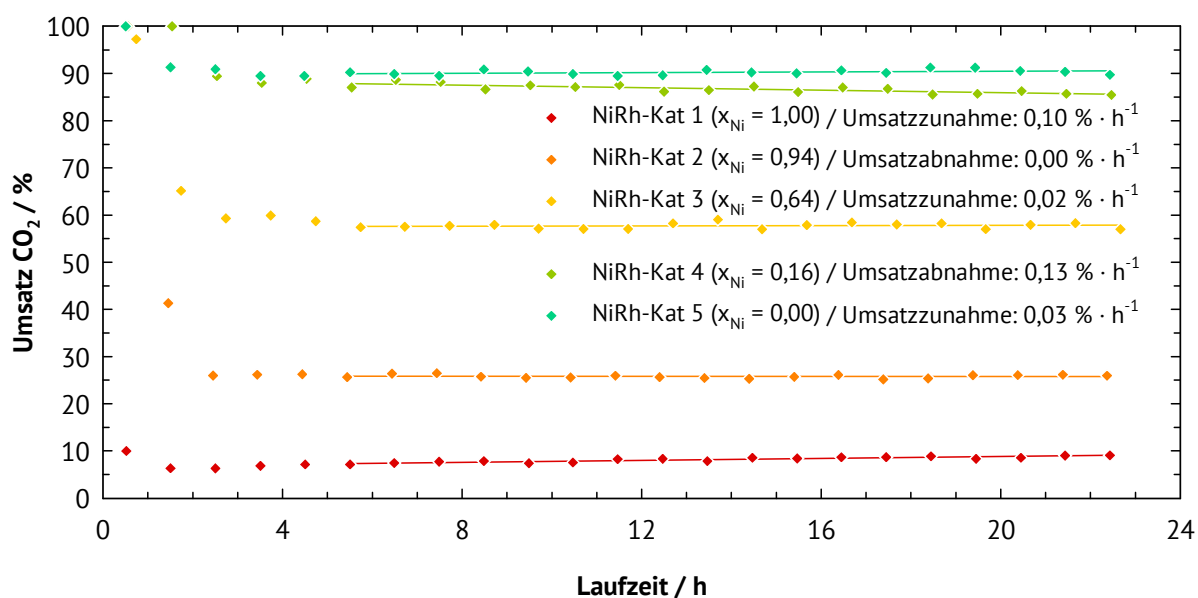


Abbildung 6.2: Laufzeitverhalten der nickel- und rhodiumhaltigen Katalysatoren bei der Methanisierung von  $CO_2$ . Reaktionsbedingungen:  $T_R = 350\text{ °C}$ ,  $p_R = 20\text{ bar}$ ,  $m_{Kat} = 0,5\text{ g}$ ,  $W/F_{CO_2} = 37,4\text{ g} \cdot h \cdot mol^{-1}$ ,  $H_2 : CO_2 = 4 : 1$ .

Die Umsätze von Kohlendioxid und die Produktzusammensetzungen sind in Tabelle 6.2 aufgelistet. Die Daten wurden für eine Katalysatorlaufzeit von ca. 22 h am jeweils letzten Messpunkt der Laufzeituntersuchungen ausgewertet. Die Umsätze von Kohlendioxid geben bereits einen ersten Eindruck von der katalytischen Aktivität der untersuchten Materialien. Die höchsten Umsätze können an dem rein rhodiumhaltigen Katalysator mit 89,8 % beobachtet werden. Mit steigendem Nickelanteil nimmt der Umsatz ab und beträgt an dem rein nickelhaltigen Katalysator 9,2 %. Von den beiden Reaktionsprodukten Kohlenmonoxid und Methan wird letzteres stets mit der höchsten Ausbeute gebildet. Die Selektivitäten zu Methan sind mit ca. 83,7 % im Fall von NiRh-Kat 1 hoch und steigen mit dem Rhodiumgehalt im

Katalysator.

Tabelle 6.2: Umsätze und Ausbeuten bei der katalytischen Hydrierung von CO<sub>2</sub> an RhNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<b>Katalysator</b>	<b>X<sub>CO<sub>2</sub></sub></b> <b>/ %</b>	<b>Y<sub>CO</sub></b> <b>/ %</b>	<b>Y<sub>CH<sub>4</sub></sub></b> <b>/ %</b>	<b>S<sub>CH<sub>4</sub></sub></b> <b>/ %</b>
NiRh-Kat 1	9,2	1,5	7,7	83,7
NiRh-Kat 2	26,1	1,6	24,5	93,9
NiRh-Kat 3	57,1	1,0	56,1	98,2
NiRh-Kat 4	85,5	0,6	84,9	99,3
NiRh-Kat 5	89,8	0,7	89,1	99,2

Detailliertere Erkenntnisse über die katalytischen Eigenschaften der Materialien konnte durch die Variation der Reaktionstemperatur erhalten werden. In Abbildung 6.3 sind die Resultate der katalytischen Umwandlung von Kohlendioxid dargestellt. Anhand eines Konturdiagramm (C) und der dazugehörigen Legende (B) können die Unterschiede der Methanisierung von Kohlendioxid an den Katalysatoren qualitativ beurteilt werden. Für eine detailliertere Betrachtung der einzelnen Umsätze an Kohlendioxid wurden zwei weitere Darstellungsvarianten gewählt. Diagramm A beinhaltet den Kohlendioxidumsatz aufgetragen über dem Stoffmengenanteil von Nickel in der Aktivkomponente in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur. In Diagramm D können die Kohlendioxidumsätze aufgetragen über der Reaktionstemperatur in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils von Nickel in der Aktivkomponente betrachtet werden.

Die Umsätze von Kohlendioxid an NiRh-Kat 5 in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur entsprechen denen des rhodiumhaltigen Katalysators aus Kapitel 4. Lediglich die katalytische Aktivität des ausschließlich nickelhaltigen Katalysators NiRh-Kat 1 ist im Vergleich zu den bisher untersuchten nickelhaltigen Katalysatoren sehr gering. Die Umsätze von Kohlendioxid an NiRh-Kat 4 und 5 liegen bei 450 °C mit knapp 90 % sehr nahe am thermodynamischen Gleichgewichtsumsatz. Ein Blick auf das Konturdiagramm zeigt eine immer stärker werdende Abnahme des Umsatzes an Kohlendioxid ab einem Nickelanteil von ca. 0,163 mol-%. Die Frage, weshalb der Umsatz bei einem niedrigeren Nickelgehalt nicht oder nur gering abfällt, lässt sich mit einem Blick auf die verweilzeitabhängigen Messungen in Abbildung 6.4 erklären: Die Katalysatoren NiRh-Kat 2 und 3 weisen ein typisches Verhalten auf. Man kann deutlich erkennen, dass der Umsatz mit steigender Verweilzeit zunimmt, wohingegen bei den Katalysatoren NiRh-

Kat 4 und 5 der Umsatz von Kohlendioxid in Abhängigkeit von der Verweilzeit annähernd konstant ist. Dies liegt daran, dass die Umsätze sich nahe am thermodynamischen Gleichgewicht bewegen. Aus Sicht der Reaktionskinetik ist der Partialdruck der Edukte hier relativ gering und somit auch die treibende Kraft für die Reaktionsgeschwindigkeit.

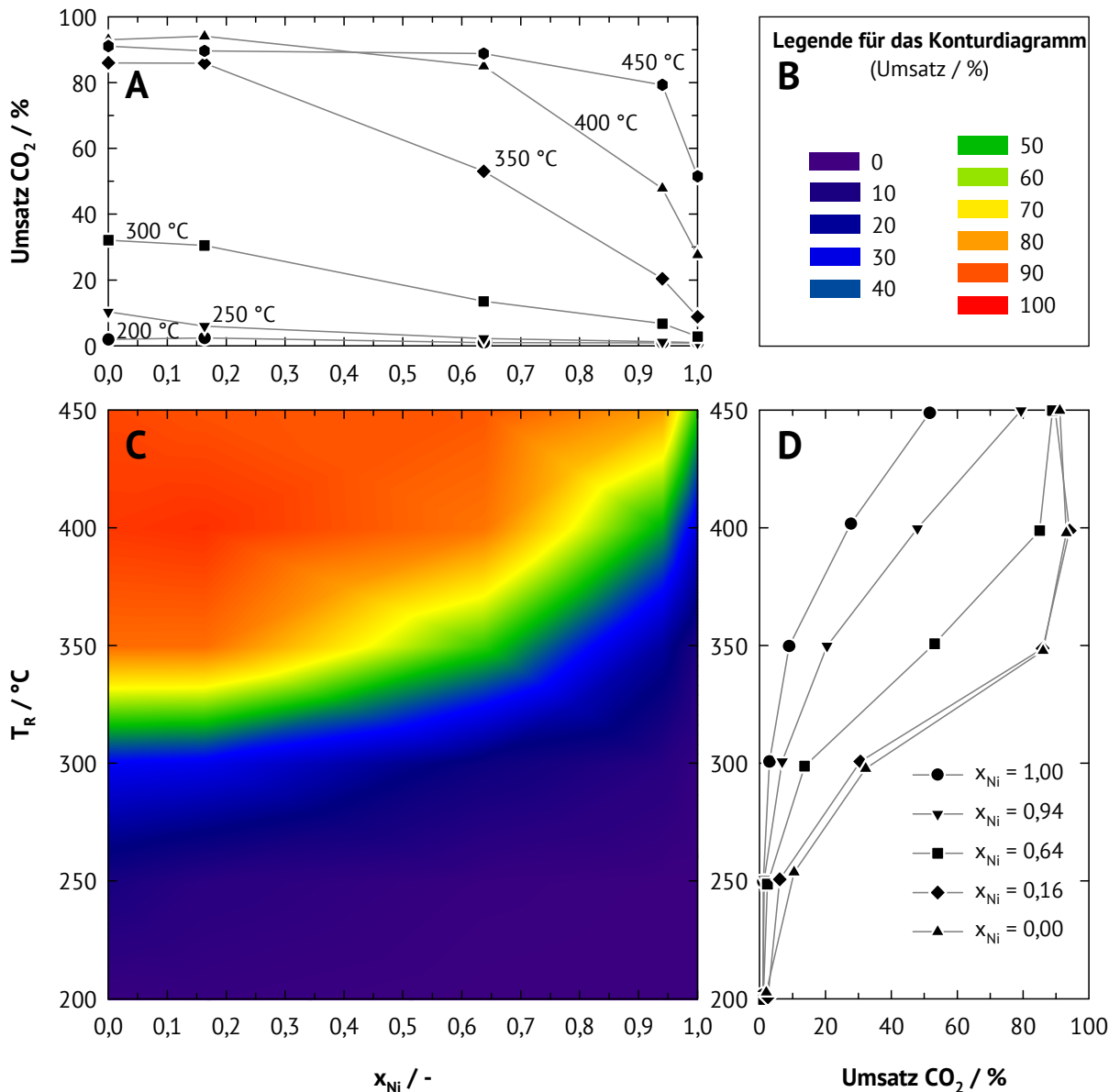


Abbildung 6.3: Methanisierung an Nickel-/Rhodium-Katalysatoren in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur und des Nickelgehalts. Reaktionsbedingungen:  $p_R = 20$  bar,  $m_{\text{Kat}} = 0,5$  g,  $W_{\text{Kat}}/F_{\text{CO}_2} = 37,4 \text{ g} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 4 : 1$ .

Ein weiterer Umstand, der hier eine entscheidende Rolle spielen kann, ist die Anzahl der katalytisch aktiven Zentren. Ist diese größer als nötig, um den thermodynamischen Gleichgewichtsumsatz zu erreichen, so führt eine Änderung der Verweilzeit zu keiner Änderung

des Reaktionsumsatzes. Beide Faktoren liefern eine Erklärung für den geringen Rückgang des Umsatzes von Kohlendioxid bei niedrigen Nickelgehalten.

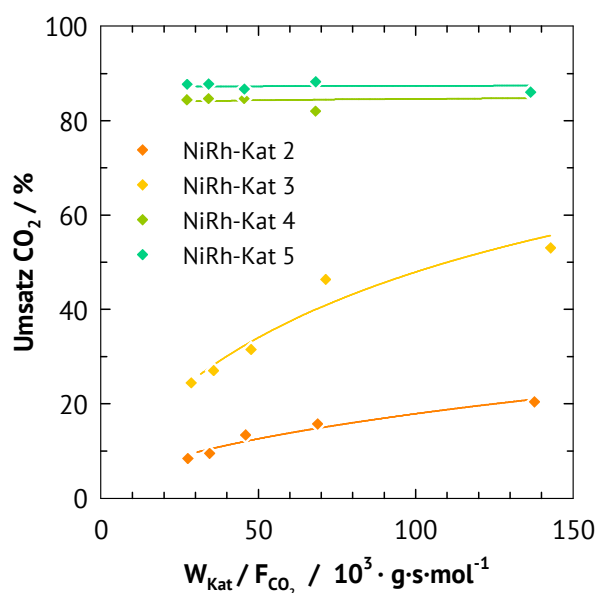


Abbildung 6.4: Einfluss der Verweilzeit an Nickel-/Rhodium-Katalysatoren in der Hydrierung von  $\text{CO}_2$  zu Methan. Reaktionsbedingungen:  $T_R = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_R = 20 \text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,5 \text{ g}$ ,  $\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 4 : 1$ .

Hinweise auf eine gegenseitige positive oder negative Beeinflussung der beiden Aktivkomponenten Nickel und Rhodium konnten nicht gefunden werden. In den gezeigten TPR-Profilen werden lediglich die Nickel- und Rhodiumspezies getrennt erfasst, eine gemeinsam gebildete Spezies ist nicht zu erkennen. Der rhodiumhaltige Katalysator NiRh-Kat 5 verhält sich katalytisch wie in Kapitel 4.2 beschrieben. Der nickelhaltige Katalysator besitzt nur eine geringe Aktivität im Vergleich zu dem Nickelkatalysator aus Kapitel 4.2. Hervorgerufen wird dies durch eine um den Faktor 10 geringere Nickelbeladung. Dementsprechend verlieren die Katalysatoren mit den gemischten Aktivkomponenten durch einen sinkenden Gehalt an Rhodium ihre katalytische Aktivität.

## 6.2 Palladium-, nickel- und magnesiumhaltige Katalysatoren

Die Verwendung von Palladium-Nickel oder Palladium-Magnesium auf Siliziumdioxid für die Methanisierung von Kohlendioxid wurde bereits in der Literaturübersicht in Kapitel 2.3.2 beschrieben. Hierbei fanden die Autoren für die kombinierten Aktivkomponenten auf Siliziumdioxid eine höhere Aktivität als für die Einzelmetalle auf Siliziumdioxid. Hier soll noch ein Schritt weiter gegangen werden und es sollen alle drei Aktivkomponenten schrittweise miteinander kombiniert werden, sodass zum Schluss ein Katalysator in der Form von



$\text{Pd}_2\text{NiMg}/\text{Al}_2\text{O}_3$  vorliegt. Zusätzlich sollen noch zwei Varianten der Katalysatorvorbereitung/-aktivierung anhand einer gemeinsamen Vorstufe untersucht werden: 1) Kalzination mit anschließender Reduktion, die *in-situ* bei 450°C im Reaktor durchgeführt wird (Bezeichnungszusatz –C) und 2) die direkte Reduktion der Metallnitratre bei hohen Temperaturen (Bezeichnungszusatz –HTR).

### 6.2.1 Charakterisierung der Katalysatoren

Die  $\text{N}_2$ -Physisorptionsisothermen der untersuchten Materialien sind in ihrem Verlauf identisch zu der von Puralox SCFa-230 (siehe Abbildung 4.1, Kapitel 4.1). Es handelt sich um Typ IV Physisorptionsisothermen mit H1-Hysterese. Dies ist typisch für das mesoporöse  $\gamma$ -Aluminiumoxid mit zylindrischer Porengeometrie. Die Ergebnisse der  $\text{N}_2$ -Physisorption sind in Tabelle 6.3 aufgelistet. Die spezifischen Porenvolumina der Katalysatoren nehmen mit steigender Metallbeladung ab. Hierbei gibt es keine signifikanten Unterschiede zwischen den kalzinierten und den bei hoher Temperatur reduzierten Materialien. Deutliche Unterschiede sind bei den spezifischen Oberflächen und modalen Porendurchmessern zu erkennen. So weisen die bei hohen Temperaturen reduzierten Materialien eine geringere spezifische Oberfläche und größere modale Porendurchmesser auf, als die kalzinierten Materialien.

Tabelle 6.3: Ergebnisse der  $\text{N}_2$ -Physisorption an den hergestellten Katalysatoren.

Katalysator	$n_{\text{Pd}} : n_{\text{Ni}} : n_{\text{Mg}}$	Pd-Beladung	Spezifische Oberfläche	Spezifisches Porenvolumen	Modaler Porendurchmesser
	/ -	/ Gew.-%	/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	/ $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$	/ nm
Pd-C	1 : 0 : 0	5,0	225	0,46	6,3
$\text{Pd}_2\text{Ni}$ -C	2 : 1 : 0	5,0	205	0,45	6,3
$\text{Pd}_2\text{NiMg}$ -C	2 : 1 : 1	5,0	195	0,43	6,2
Pd-HTR	1 : 0 : 0	5,0	185	0,46	7,6
$\text{Pd}_2\text{Ni}$ -HTR	2 : 1 : 0	5,0	175	0,46	7,8
$\text{Pd}_2\text{NiMg}$ -HTR	2 : 1 : 1	5,0	160	0,43	7,8

Der Anstieg der modalen Porendurchmesser wird durch einen Verlust kleinerer Poren und die Entstehung größerer Poren hervorgerufen (vergl. Abbildung 6.5). Eine mögliche Erklärung ist der Kollaps von Porenwänden zwischen Poren, die nahe beieinander liegen. Gestützt wird diese Annahme durch den beobachteten Verlust bei den spezifischen Oberflächen und den geringfügigen Anstieg der spezifischen Porenvolumina. Hierbei könnte die partielle Reduktion

des Aluminiumoxids unter den hohen Reduktionstemperaturen von 850 °C in einer Wasserstoffatmosphäre eine Rolle spielen. Die Übertragung von Wasserstoff auf das Aluminiumoxid durch das Palladium (Spillover-Effekt) könnte eine solche partielle Reduktion gerade an der Grenzfläche zwischen Palladium und Aluminiumoxid begünstigen. Palladium ist als guter Wasserstoff-Aktivator bekannt und Aluminiumoxid eignet sich als Wasserstoff-Akzeptor für Spillover-Effekte [105]. Eine weitere Ursache könnte auch eine thermische Zerstörung durch die Hochtemperatur-Behandlung sein, wie sie bereits in Kapitel 4.2 für die Methanisierungskatalysatoren postuliert wurde.

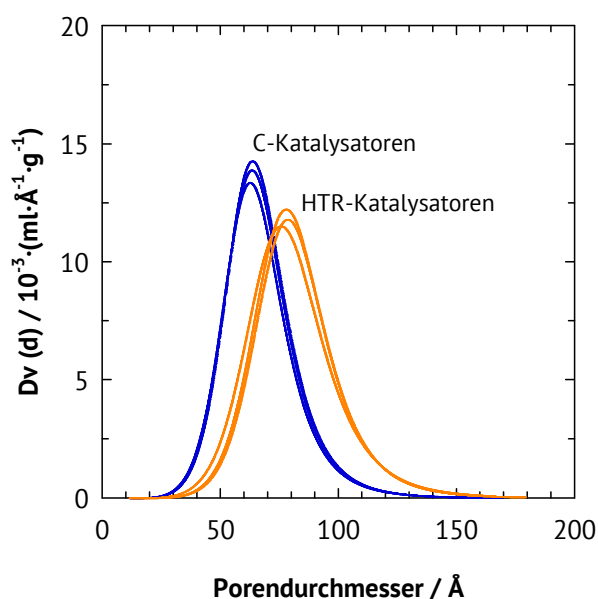


Abbildung 6.5: Porendurchmesserverteilung nach BJH der kalziierten (C) und der bei hoher Temperatur reduzierten (HTR) Katalysatoren.

Die Pulver-Röntgendiffraktogramme der synthetisierten Materialien sind in Abbildung 6.6 dargestellt. Als Referenz wurde das Pulver-Röntgendiffraktogramm des unbeladenen Trägers mit in die Abbildung aufgenommen. Im Fall der kalziierten Katalysatoren sind die Reflexe für Palladiumoxid bei etwa 34°, 55°, 60° und 71° 2-Theta zu erkennen. Abgesehen von den Reflexen für Aluminiumoxid sind keine weiteren Reflexe erkennbar, die auf Nickel- oder Magnesiumoxid hinweisen. Die Pulver-Röntgendiffraktogramme der bei hoher Temperatur reduzierten Katalysatoren zeigen die typischen Reflexe für Palladium bei etwa 40°, 47°, 68°, 82° sowie 87° 2-Theta. Reflexe für das entsprechende Oxid sind nicht vorhanden. Die Intensitäten der Reflexe für Palladium werden mit zunehmender Modifizierung durch Nickel und Magnesium schwächer. Neben den Reflexen für Palladium, Palladiumoxid und Aluminiumoxid sind lediglich Reflexe für Magnesium im Ansatz in Pd<sub>2</sub>NiMg-HTR erkennbar. Letzteres zeigt eine Schulter bei etwa 48° und

bei 70° 2-Theta. Eine Nickelspezies konnte nicht beobachtet werden.

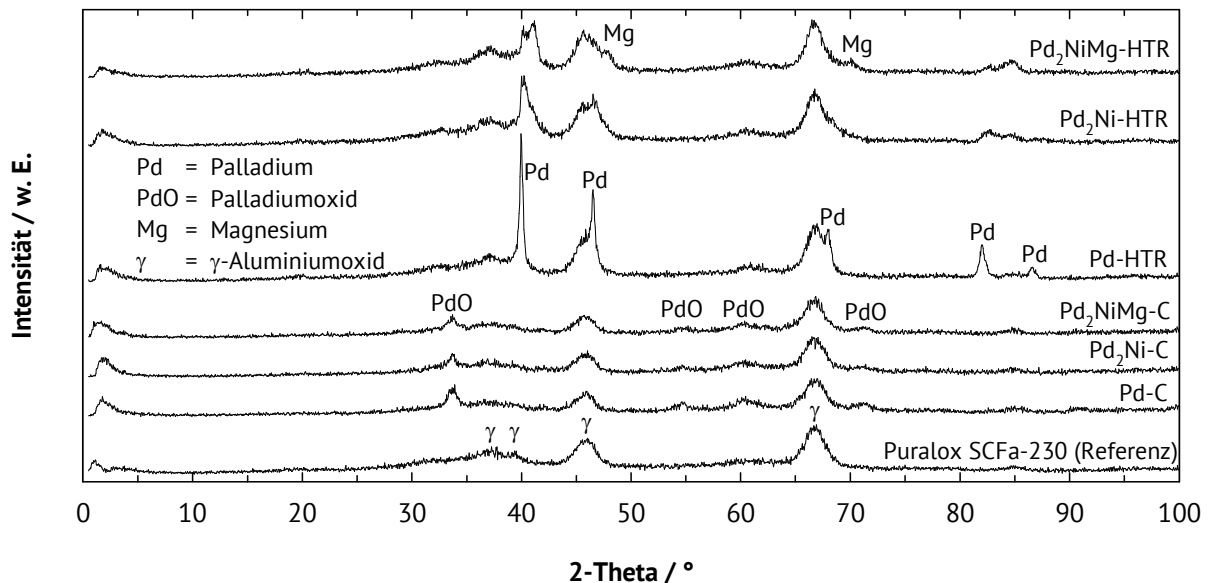


Abbildung 6.6: Pulver-Röntgendiffraktogramme der kalzinierten und Hochtemperatur-reduzierten Katalysatoren. Referenz für Palladium und Palladiumoxid aus [106] und für Magnesium aus [107] sowie  $\gamma$ -Aluminiumoxid aus [102].

Die Ergebnisse der temperaturprogrammierten Reduktion der Katalysatoren sind in Abbildung 6.7 dargestellt. Für die kalzinierten Katalysatoren ist ein Reduktionsmaximum bei rund 25 °C für Palladium und ein schwach ausgeprägtes Desorptionsmaximum (D) bei etwa 70 °C für Wasserstoff erkennbar. Dieses Desorptionsmaximum beim Einsatz von Palladium ist ein bekannter Effekt, hervorgerufen durch die Fähigkeit des Palladiums, unterhalb von 70 °C Palladiumhydride zu bilden [108]. Ein erwartetes Reduktionsmaximum für Nickel konnte nicht gefunden werden. Die temperaturprogrammierte Reduktion der bei hoher Temperatur reduzierten Katalysatoren zeigt wie erwartet keine Reduktionsmaxima. Dies zeigt zugleich, dass die Katalysatoren im Kontakt mit Raumluft stabil gegen eine Oxidation sind. Pd-HTR zeigt ein ausgeprägtes Desorptionsmaximum für Wasserstoff, wohingegen ein Desorptionsmaximum im Falle von Pd<sub>2</sub>Ni-HTR nur noch angedeutet zu erkennen ist und bei Pd<sub>2</sub>NiMg-HTR gar nicht vorhanden ist. In Kombination mit den Ergebnissen der Pulver-Röntgendiffraktometrie deutet dies auf die Bildung einer gemischten Metallphase aus Palladium, Nickel und Magnesium hin. Diese ist über die Pulver-Röntgendiffraktometrie offenbar nicht zu erfassen und führt zu einem Verlust der Fähigkeit, Palladiumhydride zu bilden. Dies kann die katalytischen Eigenschaften bei der Hydrierung von Kohlendioxid beeinflussen.

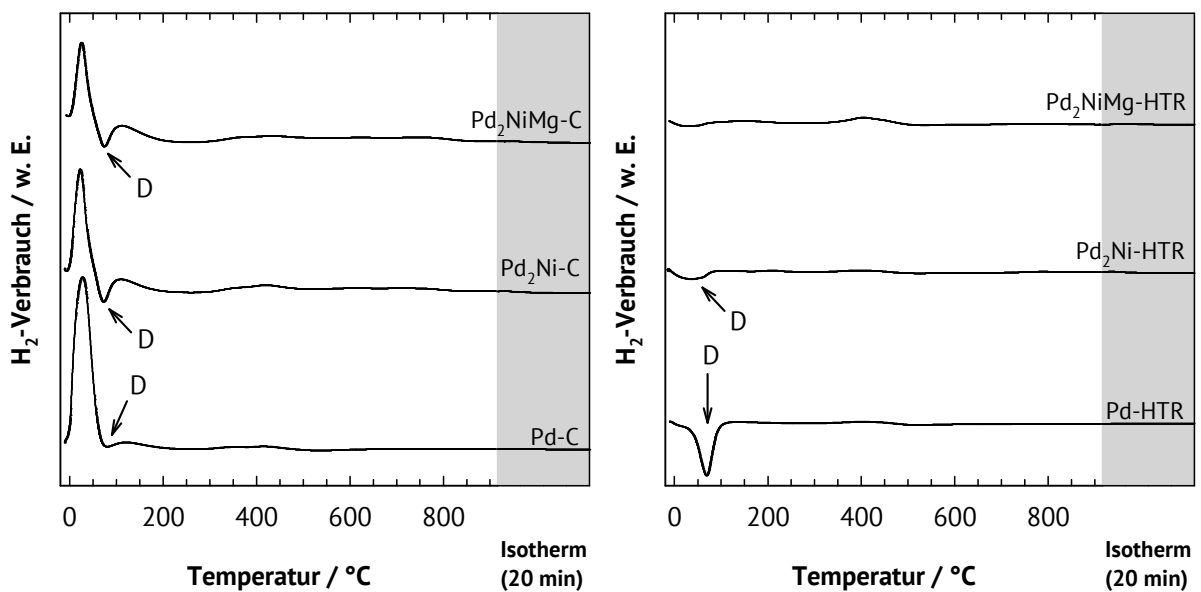
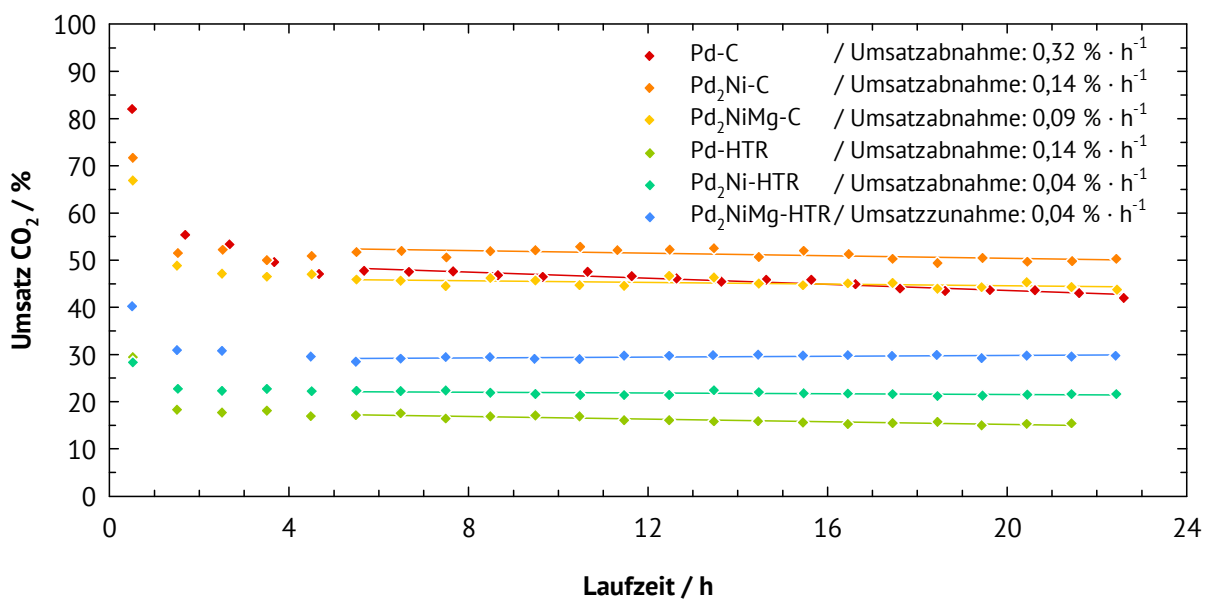


Abbildung 6.7: TPR-Profile der kalzinierten und Hochtemperatur-reduzierten Katalysatoren.

### 6.2.2 Katalytische Eigenschaften

Zunächst wurden die Umsätze von Kohlendioxid über eine Laufzeit von 24 h bei konstanten Reaktionsbedingungen untersucht. In Abbildung 6.8 sind die Ergebnisse der Laufzeituntersuchung dargestellt. Nach einer Einlaufphase von etwa 5 h hat der Kohlendioxidumsatz an den untersuchten Materialien einen annähernd stationären Zustand erreicht. Die größte Umsatzabnahme kann für Pd-C mit  $0,32 \% \cdot h^{-1}$  beobachtet werden. Alle anderen Katalysatoren liegen deutlich darunter, mit Ausnahme von Pd<sub>2</sub>NiMg-HTR, der sogar eine

Abbildung 6.8: Laufzeitverhalten der Katalysatoren bei der Methanisierung von CO<sub>2</sub>. Reaktionsbedingungen:  $T_R = 350\text{ °C}$ ,  $p_R = 20\text{ bar}$ ,  $m_{Kat} = 0,5\text{ g}$ ,  $W_{Kat}/F_{CO_2} = 37,4\text{ g} \cdot h \cdot mol^{-1}$ ,  $H_2 : CO_2 = 4 : 1$ .

leichte Zunahme des Reaktionsumsatzes mit  $0,04 \text{ \%} \cdot \text{h}^{-1}$  zeigt. Dies ermöglicht weitere Untersuchungen wie die Variation der Reaktionstemperatur ohne einen Wechsel des Katalysators. Die Umsätze von Kohlendioxid und die Produktzusammensetzung sind in Tabelle 6.4 aufgelistet. Die Daten wurden nach ca. 22 h aus dem jeweils letzten Messpunkt der Laufzeituntersuchungen entnommen. Die Umsätze an Kohlendioxid geben bereits einen ersten Eindruck der katalytischen Aktivität der untersuchten Materialien. Die höchsten Umsätze sind bei Pd<sub>2</sub>Ni-C zu beobachten. Im Allgemeinen fällt auf, dass die Umsätze an den Hochtemperatur-reduzierten Katalysatoren deutlich unter den Umsätzen an den kalzinierten Katalysatoren liegen. Außerdem kann man einen klaren Trend hin zu höheren Umsätzen an Kohlendioxid mit zunehmender Modifizierung von Palladium durch Nickel und Magnesium erkennen. Von den beiden Reaktionsprodukten Kohlenmonoxid und Methan wird Letzteres stets mit den höheren Ausbeuten gebildet.

Tabelle 6.4: Umsätze und Ausbeuten bei der Hydrierung von Kohlendioxid zu Methan.

<b>Katalysator</b>	<b>X<sub>CO<sub>2</sub></sub></b> <b>/ %</b>	<b>Y<sub>CO</sub></b> <b>/ %</b>	<b>Y<sub>CH<sub>4</sub></sub></b> <b>/ %</b>	<b>S<sub>CH<sub>4</sub></sub></b> <b>/ %</b>
Pd-C	43,1	1,7	41,4	96,1
Pd <sub>2</sub> Ni-C	49,9	1,9	48,0	96,2
Pd <sub>2</sub> NiMg-C	44,4	2,1	42,3	95,3
Pd-HTR	15,5	2,1	13,4	86,5
Pd <sub>2</sub> Ni-HTR	21,7	1,3	20,4	94,0
Pd <sub>2</sub> NiMg-HTR	29,7	1,4	28,3	95,3

Einen weitergehenden Einblick in die katalytischen Eigenschaften der hergestellten Materialien konnte durch die Variation der Reaktionstemperatur erhalten werden. In Abbildung 6.9 bis Abbildung 6.11 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt. Generell liegen die Umsätze bei der Katalyse an den kalzinierten Katalysatoren in allen Temperaturbereichen deutlich über den Umsätzen bei der Katalyse an den Hochtemperatur-reduzierten Katalysatoren. Bei den kalzinierten Katalysatoren flacht die Umsatzkurve bei höheren Reaktionstemperaturen ab, infolge dessen nimmt die Umsatzkurve in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur einen näherungsweise sigmoidalen Verlauf an. Die Katalyse an den Hochtemperatur-reduzierten Materialien lässt höchstens bei Pd<sub>2</sub>NiMg-HTR eine leichte Abflachung der Umsatzkurve bei höheren Reaktionstemperaturen erkennen. Im Temperaturbereich von 400 bis 450 °C kann man

für beide Katalysatorklassen einen gemeinsamen Trend erkennen: Nach der Modifikation von Palladium mit Nickel werden zunächst niedrigere Umsätze als mit dem palladiumhaltigen Katalysator beobachtet. Eine zusätzliche Modifizierung mit Magnesium lässt den Umsatz an Kohlendioxid wieder ansteigen.

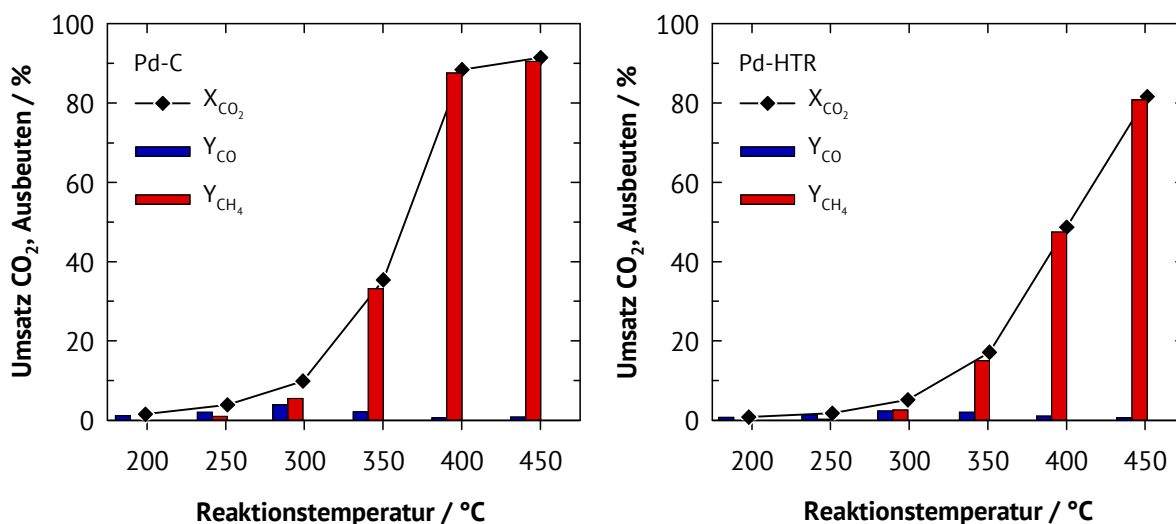


Abbildung 6.9: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Methanisierung von Kohlendioxid an palladiumhaltigen Katalysatoren (links kalzinierter, rechts Hochtemperatur-reduzierter). Reaktionsbedingungen:  $p_R = 20$  bar,  $m_{Kat} = 0,5$  g,  $W_{Kat}/F_{CO_2} = 37,4$  g·h·mol<sup>-1</sup>,  $H_2 : CO_2 = 4 : 1$ .

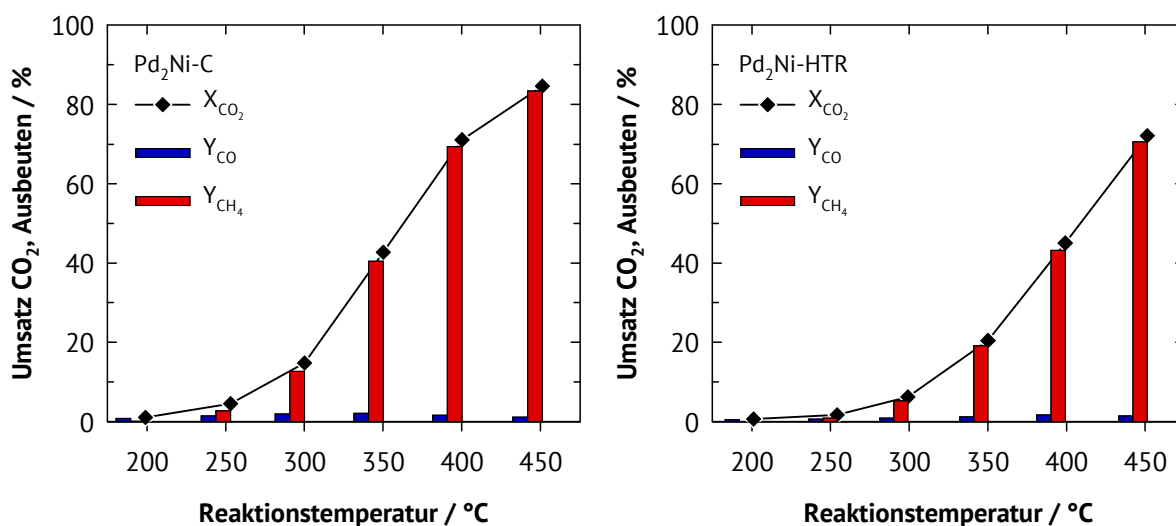


Abbildung 6.10: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Methanisierung von Kohlendioxid an palladium-/nickelhaltigen Katalysatoren (links kalzinierter, rechts Hochtemperatur-reduzierter). Reaktionsbedingungen:  $p_R = 20$  bar,  $m_{Kat} = 0,5$  g,  $W_{Kat}/F_{CO_2} = 37,4$  g·h·mol<sup>-1</sup>,  $H_2 : CO_2 = 4 : 1$ .

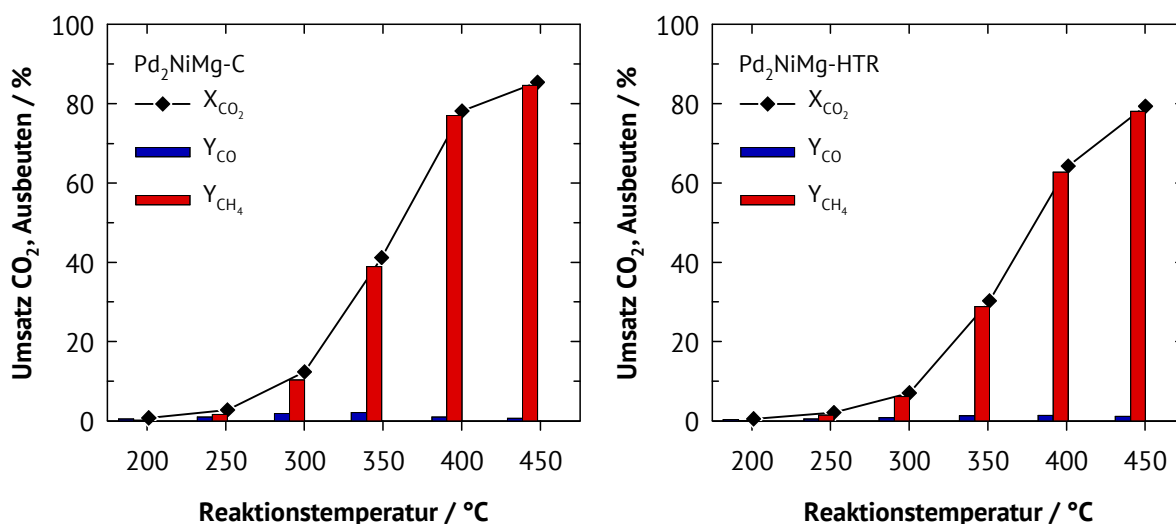


Abbildung 6.11: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Methanisierung von Kohlendioxid an palladium-/nickel-/magnesiumhaltigen Katalysatoren (links kalziniert, rechts Hochtemperatur-reduziert). Reaktionsbedingungen:  $p_R = 20$  bar,  $m_{\text{Kat}} = 0,5$  g,  $W_{\text{Kat}}/F_{\text{CO}_2} = 37,4$  g·h·mol<sup>-1</sup>,  $\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 4 : 1$ .

Anhand der Ergebnisse der Charakterisierung (vgl. Kapitel 6.2.1) kann davon ausgegangen werden, dass sich zumindest bei den Hochtemperatur-reduzierten Katalysatoren Mischphasen zwischen den Aktivkomponenten gebildet haben. Bei beiden Katalysatorklassen ist die katalytische Aktivität zum Teil erheblich geringer, als die katalytische Aktivität eines Katalysators mit 5 Gew.-% Nickel auf Aluminiumoxid (siehe Kapitel 4.2). Die katalytische Aktivität der bei hoher Temperatur reduzierten Katalysatoren könnte aufgrund zweier verschiedener Phänomene im Vergleich zu den kalzinierten Katalysatoren negativ beeinflusst werden: Es ist bekannt, dass die Oxidation von Edelmetallsalzen mit anschließendem Reduktionsschritt (wie im Fall der zuvor kalzinierten Katalysatoren) zu einer Erhöhung der Dispersion führt [109–111]. Dieser Oxidationsschritt fehlt bei den Hochtemperatur-reduzierten Katalysatoren. Zum anderen kann die Reduktion bei hohen Temperaturen, infolge von Sintern der Aktivkomponente, einen negativen Einfluss auf die Dispersion nehmen. Eine höhere Stabilität der Katalysatoren während der Laufzeituntersuchung konnte im Vergleich zum Nickelkatalysator nicht beobachtet werden. Der Einsatz von Promotoren führt zu keiner signifikanten Verbesserung der katalytischen Aktivität.

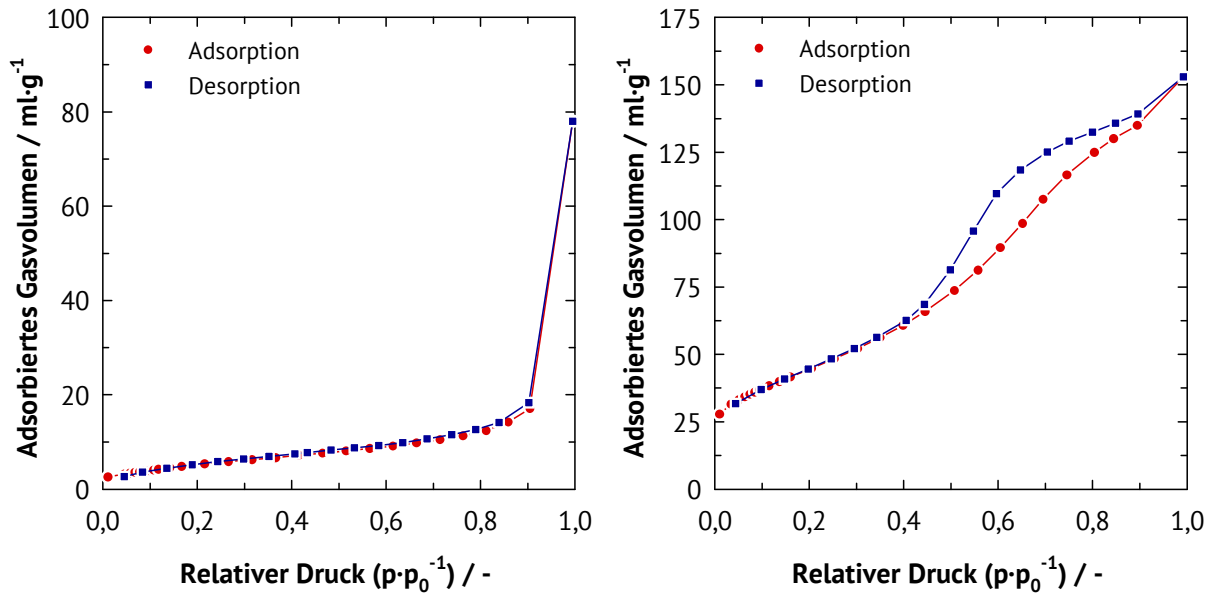
### 6.3 Eisenhaltige Fischer-Tropsch-Katalysatoren

Fischer-Tropsch-Katalysatoren auf Basis mehrerer Aktivkomponenten beziehungsweise Promotoren sind nichts grundlegend Neues. Hier soll zum einen untersucht werden, wie sich die Methode zur Aufbringung von Aktivkomponente und Promotoren auf einen Träger auf die katalytischen Eigenschaften auswirkt. Zu diesem Zweck wurden die Aktivkomponenten einerseits in Form der entsprechenden Metallnitrats auf einen Träger imprägniert, andererseits wurden bereits vorliegende Nanopartikel in Form der entsprechenden Metallferrite auf einen Träger aufgebracht. Darüber hinaus soll untersucht werden, wie sich die katalytische Aktivität an ungeträgerten Katalysatoren im Vergleich zu den geträgerten Katalysatoren verhält.

#### 6.3.1 Charakterisierung der Katalysatoren

Die  $N_2$ -Physisorptionsisothermen der Katalysatoren FT-Kat 1 bis FT-Kat 6 sind in ihrem Verlauf identisch zu derjenigen von Puralox SCFa-230 (siehe Abbildung 4.1, Kapitel 4.1). Es handelt sich um Typ-IV-Physisorptionsisothermen mit H1-Hysterese. Dies ist typisch für das mesoporöse  $\gamma$ -Aluminiumoxid mit zylindrischer Porengeometrie. Die Ergebnisse der  $N_2$ -Physisorption sind in Tabelle 6.5 aufgelistet. Die  $N_2$ -Physisorptionsisothermen der ungeträgerten Katalysatoren FT-Kat 7 und FT-Kat 8 sind in Abbildung 6.12 dargestellt. Die Isotherme von FT-Kat 8 ist wie bei den anderen Katalysatoren vom Typ IV mit einer H1-Hysterese. Jedoch sind die Adsorptions- und Desorptionsisotherme etwas flacher und deren Steigungen nicht so stark ausgeprägt. Die  $N_2$ -Physisorptionsisotherme von FT-Kat 7 weist im Gegensatz zu den anderen Katalysatoren eine reversible Isotherme vom Typ II ohne Hysterese auf. Dies deutet auf ein unporöses oder makroporöses Material hin. Dies passt zu der ermittelten spezifischen Oberfläche von  $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und dem ermittelten spezifischen Porenvolumen von  $0,03 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ ; beide sind im Vergleich zu den für die anderen Katalysatoren erhaltenen Werte sehr gering. Bei den imprägnierten Katalysatoren FT-Kat 1 bis FT-Kat 6 sind keine großen Unterschiede bei den spezifischen Oberflächen, spezifischen Porenvolumina und modalen Porendurchmessern zu erkennen. Alle drei Parameter bewegen sich in den Bereichen, wie sie innerhalb im Rahmen der vorliegenden Arbeit typisch für Katalysatoren mit dem verwendeten  $\gamma$ -Aluminiumoxid als Trägermaterial sind.



Abbildung 6.12: N<sub>2</sub>-Physisorptionsisothermen von FT-Kat 7 (links) und FT-Kat 8 (rechts).Tabelle 6.5: Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorption an den hergestellten eisenhaltigen Fischer-Tropsch-Katalysatoren.

Katalysator	Aktivkomponente	Träger	Beladung auf	Spezifische	Spezifisches	Modaler
			Basis von Fe	Oberfläche	Porenvolumen	Porendurchmesser
			/ %	/ m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	/ ml·g <sup>-1</sup>	/ nm
FT-Kat 1	Fe	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0	215	0,47	6,7
FT-Kat 2	ZnFe <sub>2</sub>	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0	215	0,43	6,8
FT-Kat 3	MnFe <sub>2</sub>	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0	215	0,43	6,6
FT-Kat 4	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NP	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0	200	0,45	6,5
FT-Kat 5	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -NP	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0	220	0,45	6,6
FT-Kat 6	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -NP	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0	235	0,49	6,8
FT-Kat 7	Fe	-	-	15	0,03	< 1,0
FT-Kat 8	FeMnAlK	-	-	145	0,21	4,1

Die Pulver-Röntgendiffraktogramme der synthetisierten Katalysatoren sind in Abbildung 6.13 dargestellt. Die Diffraktogramme der Katalysatoren FT-Kat 1 bis FT-Kat 3, welche durch klassische Imprägnierung von γ-Aluminiumoxid mit Metallsalzen hergestellt wurden, zeigen ausschließlich die bereits bekannten Reflexe für das Trägermaterial. Bei den Katalysatoren FT-Kat 4 bis FT-Kat 6 können in den Diffraktogrammen zusätzlich Reflexe für die Kristallstruktur

von Hämatit nachgewiesen werden. Sie sind jedoch nur ansatzweise zu erkennen. Im Gegensatz hierzu zeigt das Pulver-Röntgendiffraktogramm von FT-Kat 7 eine hochkristalline, phasenreine Struktur von Hämatit. Das Diffraktogramm für FT-Kat 8 weist lediglich zwei breite Reflexe bei etwa  $34^\circ$  und  $63^\circ$  2-Theta auf. Dies korreliert mit den beiden charakteristischen Doppelreflexen von Hämatit bei  $33,3^\circ$  und  $35,6^\circ$  sowie  $62,3^\circ$  und  $64,0^\circ$  2-Theta. Es ist ein Indiz für das Vorhandensein sehr kleiner Kristallite im nanoskaligen Bereich.

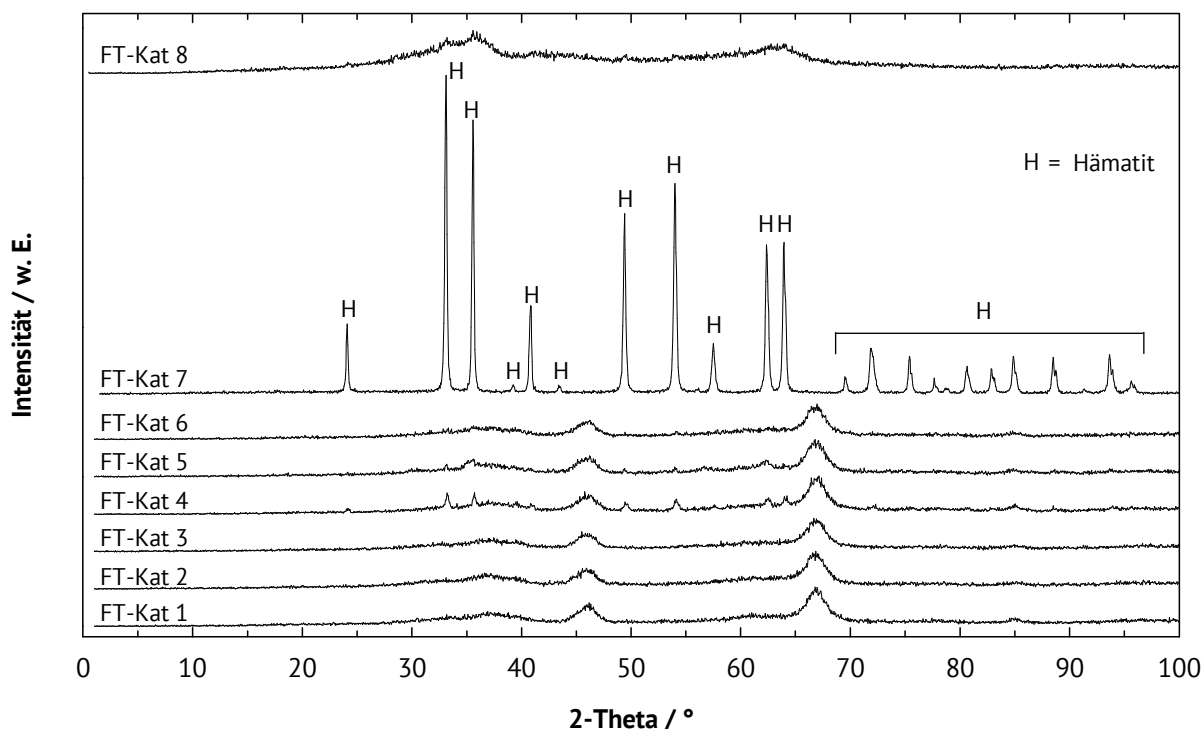


Abbildung 6.13: Pulver-Röntgendiffraktogramme der hergestellten Fischer-Tropsch-Katalysatoren. Referenz für Hämatit aus [99].

Die Profile der temperaturprogrammierten Reduktion der untersuchten Katalysatoren sind in Abbildung 6.14 aufgetragen. Zusätzlich wurden als Referenz die Profile der temperaturprogrammierten Reduktion der reinen Oxide der Metalle Eisen, Mangan und Zink aufgenommen. Die rein eisenhaltigen Katalysatoren FT-Kat 1, 4 und 7 zeigen das für Eisenoxid typische Reduktionsmaximum bei ca.  $400^\circ\text{C}$ . Die weiteren Reduktionsstufen zwischen ca.  $400^\circ\text{C}$  und  $900^\circ\text{C}$  sind bei den Katalysatoren im Verhältnis zu dem ersten Reduktionsmaximum nicht so stark ausgeprägt wie bei der Eisenoxid-Referenz. Die Addition des Promotors Zink führt zu einer deutlichen Herabsetzung der Reduzierbarkeit der Katalysatoren FT-Kat 2 und FT-Kat 5. Für die eingesetzte Zinkoxid-Referenz kann im untersuchten Bereich kein Wasserstoffverbrauch, d. h. keine Reduktion, beobachtet werden. Es scheint im Falle der Katalysatoren FT-Kat 2 und

FT-Kat 5 mit dem Eisenoxid eine schwer reduzierbare Verbindung einzugehen. Bei FT-Kat 5 ist eine homogene Verteilung von Zink- und Eisenoxid durch die Natur der Zinkferrit-Nanopartikel gewährleistet. Dies könnte erklären, weshalb das bei FT-Kat 2 beobachtete Reduktionsmaximum bei ca. 470 °C bei FT-Kat 5 nicht mehr vorhanden ist: Es ist wahrscheinlich Inseln aus reinem Eisenoxid zuzuordnen. Dies deutet auf eine inhomogene Einbindung des Zinkoxids in FT-Kat 2 hin. Die Profile der temperaturprogrammierten Reduktion der manganhaltigen Trägerkatalysatoren FT-Kat 3 und FT-Kat 6 deuteten auf ein ähnliches Verhalten hin. Zunächst kann beobachtet werden, dass im Fall der Manganoxid-Referenz mehrere Reduktionsmaxima zwischen 250 und 550 °C durchlaufen werden. Dies führt bei FT-Kat 3 im Bereich des charakteristischen ersten Reduktionsmaximums von Eisenoxid zu einem weiteren Reduktionsmaximum. Im Fall von FT-Kat 6 entsteht bei etwa 210 °C ein neues Reduktionsmaximum und der Wasserstoffverbrauch ist im hinteren Teil ab 400 °C stärker ausgeprägt. Auch hier gilt, dass eine sehr homogene Verteilung von Mangan- und Eisenoxid durch die Natur der Manganferrit-Nanopartikel gegeben ist. Das Profil der temperaturprogrammierten Reduktion an FT-Kat 8 deckt sich mit dem Profil der Eisenoxid-Referenz. Das vordere Reduktionsmaximum ist etwas breiter über einen größeren Temperaturbereich gezogen und die kleine Schulter bei etwa 575 °C fehlt.

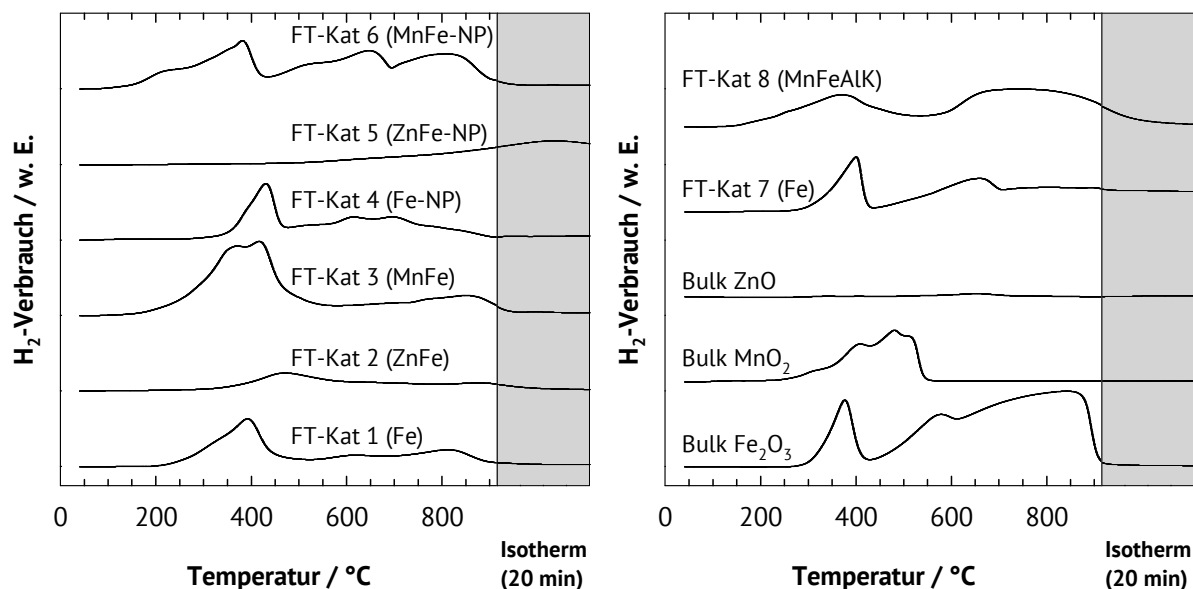


Abbildung 6.14: TPR-Profile der hergestellten Fischer-Tropsch-Katalysatoren, in Klammer stehen die Elemente der Aktivkomponente. Die Abkürzung NP steht für Nanopartikel.

### 6.3.2 Katalytische Eigenschaften

Zunächst wurde die katalytische Aktivität und Selektivität der hergestellten Materialien über eine Laufzeit von 24 h bei konstanten Reaktionsbedingungen untersucht, um eine Aussage über die Stabilität der Katalysatoren treffen zu können. Das Produktspektrum der Fischer-Tropsch-Synthese weist im Gegensatz zum Produktspektrum der Methanisierungsreaktion kein einzelnes Produkt mit hoher Selektivität auf. Aus diesem Grund müssen nicht nur die Umsätze von Kohlendioxid, sondern auch die Produktausbeuten erfasst werden. Die Resultate sind in Abbildung 6.15 bis Abbildung 6.18 dargestellt. Die Einlaufphase der Katalyse dauert hier etwas länger, sodass die Berechnung der Umsatz- und Ausbeutenänderung mit der Laufzeit erst nach 12 h erfolgte. Die Katalysatoren FT-Kat 1 bis FT-Kat 5 desaktivieren unterschiedlich stark, wobei dieses Verhalten mit zunehmender Laufzeit abflacht. Die Desaktivierung ist bei FT-Kat 1 mit  $0,05 \text{ \%} \cdot \text{h}^{-1}$  am niedrigsten, wohingegen FT-Kat 4 mit  $0,19 \text{ \%} \cdot \text{h}^{-1}$  den stärksten Aktivitätsverlust aufweist. Generell ist die Umsatzabnahme an den nanopartikelhaltigen Katalysatoren FT-Kat 4 und FT-Kat 5 deutlich stärker ausgeprägt als bei den entsprechenden Katalysatoren, welche durch Imprägnierung mit den Metallsalzen hergestellt wurden. Dies geht im Wesentlichen zulasten der Ausbeute an  $\text{C}_{2+}$ -Kohlenwasserstoffen. Eine Gemeinsamkeit der Katalysatoren ist die Zunahme der Ausbeute an Kohlenmonoxid, verbunden mit dem Rückgang der Ausbeuten an Methan und der  $\text{C}_{2+}$ -Kohlenwasserstoffe. Eine große Ausnahme hiervon stellt das Laufzeitverhalten von Katalysator FT-Kat 6 dar. Entgegen dem Laufzeitverhalten der anderen Katalysatoren steigen sowohl der Umsatz von Kohlendioxid als auch die Ausbeuten an Methan und der  $\text{C}_{2+}$ -Kohlenwasserstoffe, während die Ausbeute an Kohlenmonoxid sinkt. Dieses Verhalten konnte anhand einer zweiten Laufzeitmessung mit frischem Katalysator reproduziert werden. Die Messung wurde auf einen Zeitraum von 140 h ausgedehnt (vgl. Abbildung 6.18). Hier zeigt sich jedoch, dass bei diesem Katalysator lediglich eine längere Induktionsphase vorliegt. Nach etwa 42 h haben sowohl der Umsatz an Kohlendioxid als auch die Ausbeute an den  $\text{C}_{2+}$ -Kohlenwasserstoffen ihr Maximum erreicht und beginnen, wie bei den anderen Katalysatoren beobachtet, zu sinken. Zeitgleich steigt die Ausbeute an Kohlenmonoxid. Mit einer Verzögerung von etwa 24 h erreicht auch die Ausbeute an Methan ihr Maximum und sinkt nur geringfügig ab. Der Hauptanteil des Umsatzrückgangs wird durch den Rückgang der Ausbeute an den  $\text{C}_{2+}$ -Kohlenwasserstoffen bestimmt. Die Berechnung der Umsatz- und Ausbeutenänderung mit der Laufzeit wurde anhand der letzten 20 h durchgeführt. Katalysator FT-Kat 6 weist hierbei die geringsten Änderungen mit der Laufzeit auf.

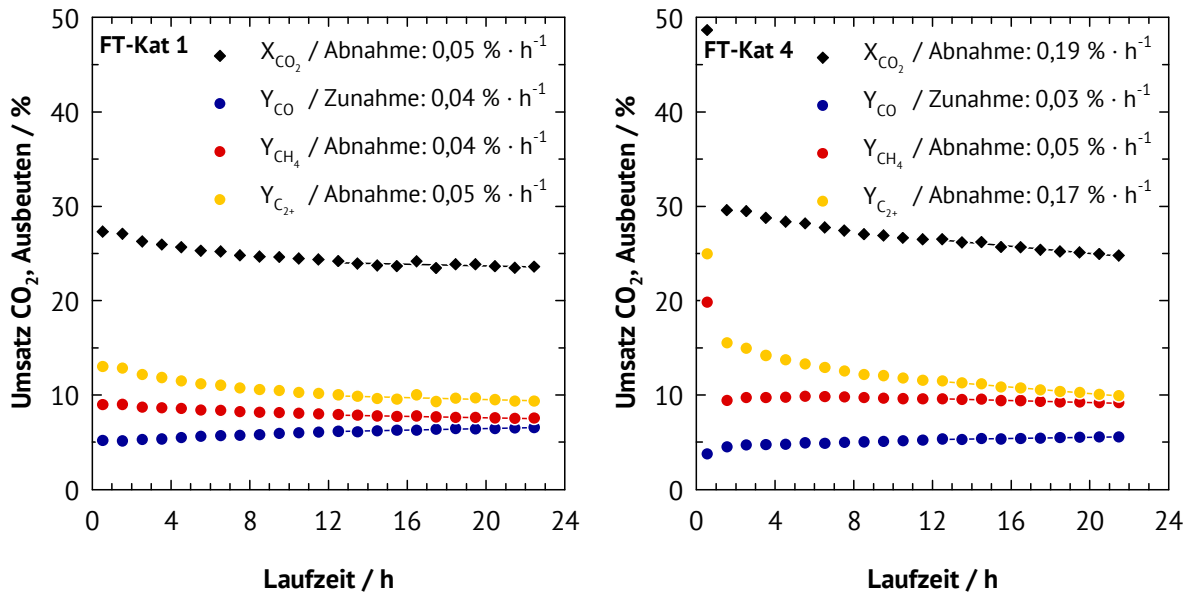


Abbildung 6.15: Laufzeitverhalten der Katalysatoren FT-Kat 1 und FT-Kat 4 in der Fischer-Tropsch-Synthese mit  $\text{CO}_2$  unter konstanten Reaktionsbedingungen:  $T_R = 350^\circ\text{C}$ ,  $p_R = 20\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,5\text{ g}$ ,  $W_{\text{Kat}}/F_{\text{CO}_2} = 29,9\text{ g} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 3 : 1$ .

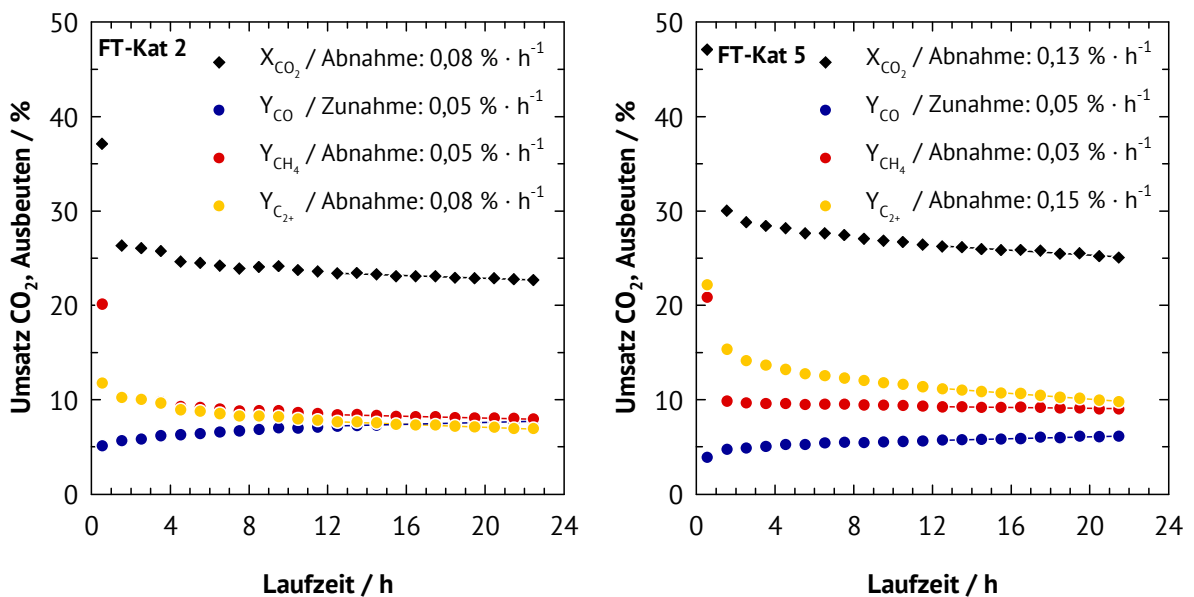


Abbildung 6.16: Laufzeitverhalten der Katalysatoren FT-Kat 2 und FT-Kat 5 in der Fischer-Tropsch-Synthese mit  $\text{CO}_2$  unter konstanten Reaktionsbedingungen:  $T_R = 350^\circ\text{C}$ ,  $p_R = 20\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,5\text{ g}$ ,  $W_{\text{Kat}}/F_{\text{CO}_2} = 29,9\text{ g} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 3 : 1$ .

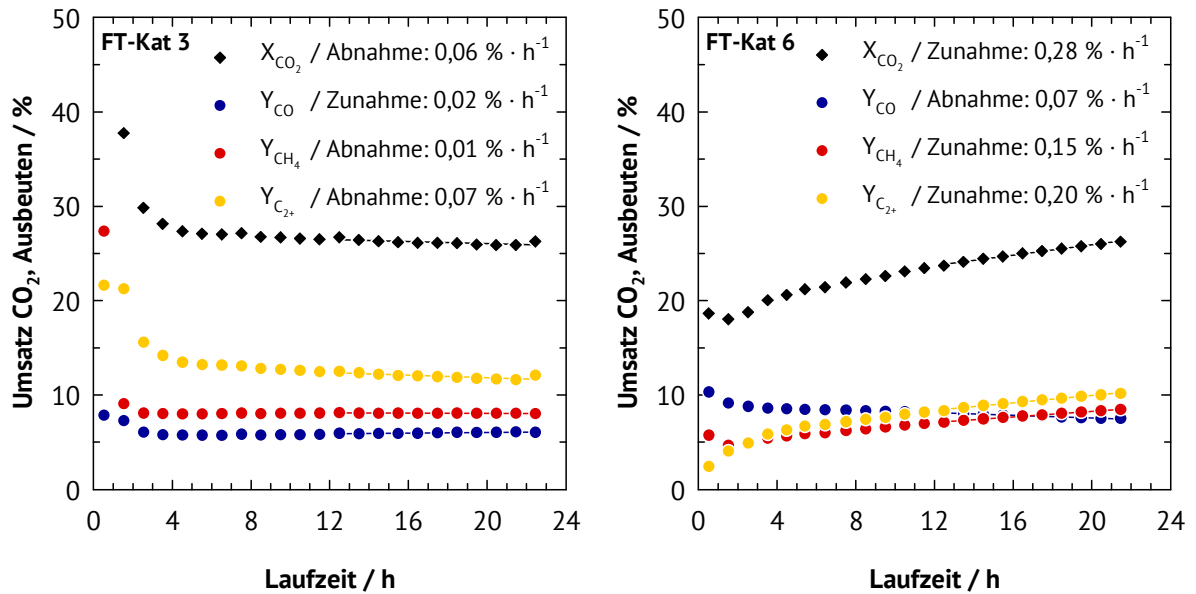


Abbildung 6.17: Laufzeitverhalten der Katalysatoren FT-Kat 3 und FT-Kat 6 in der Fischer-Tropsch-Synthese mit  $\text{CO}_2$  unter konstanten Reaktionsbedingungen:  $T_R = 350\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_R = 20\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,5\text{ g}$ ,  $W_{\text{Kat}}/F_{\text{CO}_2} = 29,9\text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 3 : 1$ .

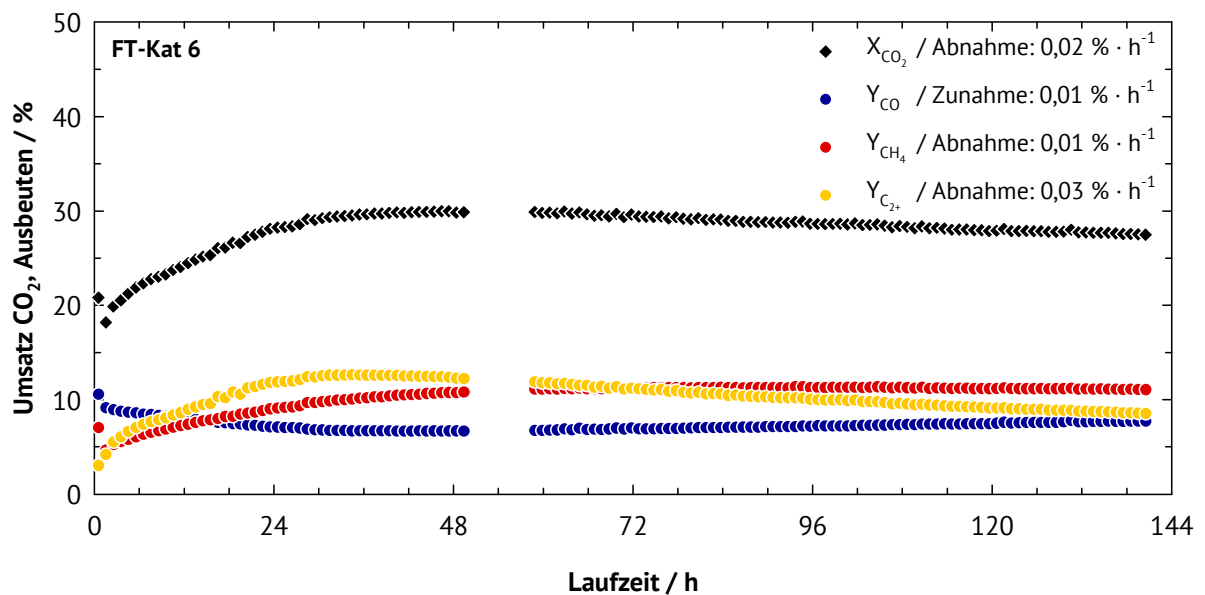


Abbildung 6.18: Laufzeitverhalten des Katalysators FT-Kat 6 in der Fischer-Tropsch-Synthese mit  $\text{CO}_2$  unter konstanten Reaktionsbedingungen über 140 h:  $T_R = 350\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_R = 20\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,5\text{ g}$ ,  $W_{\text{Kat}}/F_{\text{CO}_2} = 29,9\text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 3 : 1$ .

Die Umsätze an Kohlendioxid sowie die Produktzusammensetzungen sind in Tabelle 6.6 aufgelistet. Die Daten wurden nach ca. 22 h dem jeweils letzten Messpunkt der Laufzeituntersuchungen entnommen. Die Umsätze von Kohlendioxid liegen bei allen

Katalysatoren in der gleichen Größenordnung. Während mit den manganhaltigen Fischer-Tropsch-Katalysatoren etwas höhere Umsätze beobachtet werden, sind die Umsätze an den eisenhaltigen sowie den eisen- und zinkhaltigen Fischer-Tropsch-Katalysatoren nahezu identisch. Auch bei den Ausbeuten lassen sich keine nennenswerten Unterschiede feststellen. An den manganhaltigen Katalysatoren werden tendenziell etwas mehr  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffe gebildet. Beim Vergleich der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  fällt auf, dass diese bei den manganhaltigen Katalysatoren größer ist. Auch das Verhältnis der gebildeten  $C_{2-6}$ -Olefine zu den entsprechenden Paraffinen ist bei den manganhaltigen Katalysatoren am größten.

Tabelle 6.6: Umsätze und Ausbeuten an den Fischer-Tropsch-Katalysatoren nach ca. 22 h der Laufzeitmessungen.

Katalysator		FT-Kat 1	FT-Kat 2	FT-Kat 3	FT-Kat 4	FT-Kat 5	FT-Kat 6	FT-Kat 6*
$X_{CO_2}$	/ %	22,9	22,5	25,7	24,7	25,1	26,6	27,3
$Y_{CO}$	/ %	6,6	7,8	6,2	5,7	6,3	7,5	7,9
$Y_{CH_4}$	/ %	7,4	7,9	8,1	9,2	9,0	8,6	11,1
$Y_{C_{2+}}$	/ %	8,8	6,8	11,5	9,9	9,8	10,5	8,4
$Y_{CH_3OH}$	/ %	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
$S_{C_{2+}}$	/ %	38,4	30,2	44,7	40,0	39,0	39,5	30,8
$\alpha$	/ -	0,39	0,37	0,46	0,41	0,41	0,49	0,41
$Y_{C_2}$	/ %	3,0	2,6	3,3	3,4	3,5	3,2	3,4
$Y_{C_3}$	/ %	2,8	2,2	3,6	3,2	3,1	3,0	2,5
$Y_{C_4}$	/ %	1,5	1,0	2,0	1,6	1,5	1,7	1,2
$Y_{C_5}$	/ %	0,8	0,5	1,2	0,8	0,8	1,1	0,6
$Y_{C_6}$	/ %	0,4	0,2	0,6	0,4	0,4	0,6	0,3
$Y_{C_7}$	/ %	0,2	0,1	0,4	0,2	0,2	0,3	0,2
$Y_{C_8}$	/ %	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1
$Y_{C_{9+}}$	/ %	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,3	0,0
$Y_{C_{2,O}}/Y_{C_{2,P}}$	/ -	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4
$Y_{C_{3,O}}/Y_{C_{3,P}}$	/ -	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,5
$Y_{C_{4,O}}/Y_{C_{4,P}}$	/ -	0,2	0,1	0,2	0,1	0,0	0,4	0,6
$Y_{C_{5,O}}/Y_{C_{5,P}}$	/ -	0,1	0,1	0,2	0,1	0,0	0,3	0,4

\* Umsätze und Ausbeuten der Fischer-Tropsch-Synthese an FT-Kat 6 nach ca. 140 h.

Ein weitergehender Einblick in die katalytischen Unterschiede der Materialien konnte durch die Variation der Reaktionstemperatur erhalten werden. In Abbildung 6.19 bis Abbildung 6.24 sind die Ergebnisse der Untersuchungen dargestellt. Für eine detailliertere Betrachtung sind die Ausbeuten an den  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffen in einem zusätzlichen Diagramm aufgeschlüsselt. Die Verläufe der Umsätze mit steigender Reaktionstemperatur sind bei allen Katalysatoren mit kleinen Abweichungen nahezu identisch. Die Ausbeuten an Kohlenmonoxid und Methan nehmen mit allen Katalysatoren mit steigender Reaktionstemperatur zu. Lediglich die Ausbeuten an  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffen erreichen bei 400 °C ihr Maximum und nehmen dann wieder ab. Dies liegt daran, dass bei höheren Temperaturen die Bildung von Kohlenwasserstoffen thermodynamisch nicht begünstigt ist. Es ändert sich auch das Produktbild innerhalb der  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffe mit steigender Reaktionstemperatur. Erkennbar wird dies durch die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$ . Während diese bis zu einer Temperatur von 350 °C noch leicht ansteigt und somit das Kettenwachstum zunimmt, fällt  $\alpha$  im Bereich von 400 bis 450 °C drastisch ab. Es werden bevorzugt kurzkettige Kohlenwasserstoffe im Bereich von  $C_2$  bis  $C_4$  gebildet. Dieses Verhalten ist analog zu der klassischen Fischer-Tropsch-Synthese mit Kohlenmonoxid. Unabhängig vom Katalysatortyp oder der Gaszusammensetzung am Reaktoreingang führt eine Erhöhung der Reaktionstemperatur zu einer Erhöhung der Methanselektivität und zu einer sinkenden Kettenwachstumswahrscheinlichkeit. Man vermutet, dass die Hydrierung der gebildeten  $CH_2$ -Einheiten zu Methan kinetisch begünstigt wird, wodurch die Oberflächenkonzentration der  $CH_2$ -Einheiten auf dem Katalysator sinkt. Der Gesamteffekt erfüllt die thermodynamischen Berechnungen, wonach Methan im Vergleich zu den höheren Kohlenwasserstoffen bevorzugt gebildet wird [47]. Im Vergleich zu den Ausbeuten an Kohlenmonoxid und Methan bildet der manganhaltige, durch Imprägnierung mit Metallsalzen hergestellte Katalysator FT-Kat 3 die meisten  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffe. Er bildet bei höheren Temperaturen weniger Methan als FT-Kat 6 und etwas weniger Kohlenmonoxid als die anderen Katalysatoren. Generell ist die Bildung von Olefinen bei höheren Temperaturen im Bereich von 400 bis 450 °C bevorzugt. Die meisten Olefine, im Verhältnis zu den Paraffinen, werden am manganhaltigen Katalysator FT-Kat 6 beobachtet. Danach folgen der ebenfalls manganhaltige Katalysator FT-Kat 3 und der eisenhaltige Katalysator FT-Kat 1. Vergleicht man das Verhältnis der Ausbeuten an Olefinen und Paraffinen, so ist dieses bei den  $C_3$ - und  $C_4$ -Fraktionen am größten. Sauerstoffhaltige Verbindungen (im Wesentlichen Methanol und Ethanol) konnten nur in sehr geringer Menge gefunden werden.



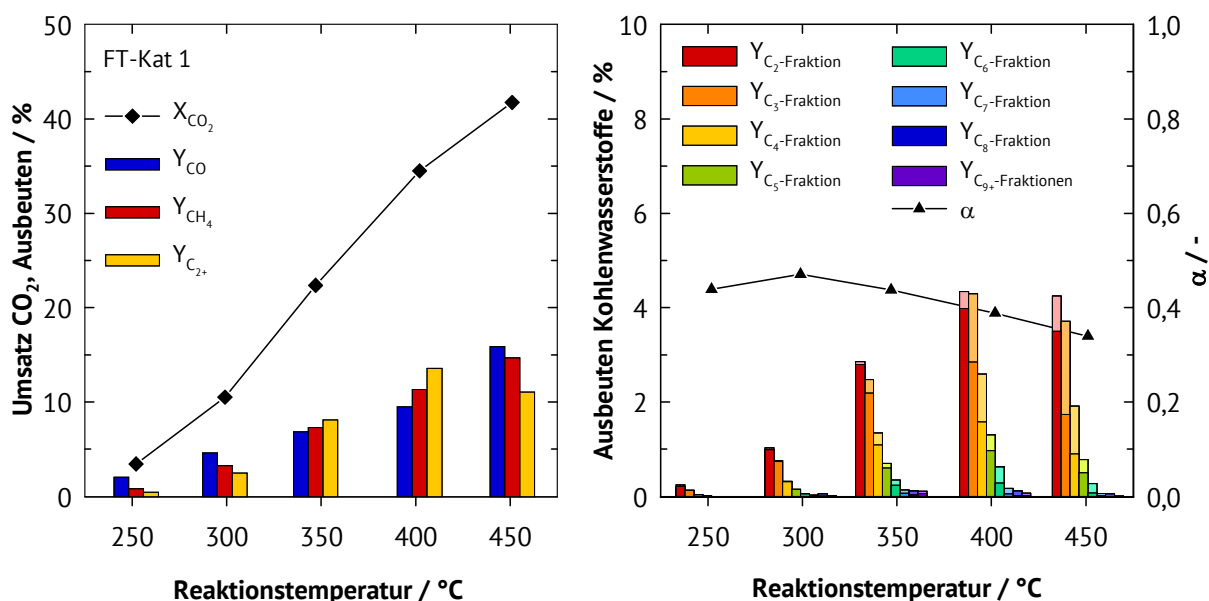


Abbildung 6.19: Einfluss der Reaktionstemperatur bei der Fischer-Tropsch-Synthese mit  $\text{CO}_2$  an FT-Kat 1 (links: Umsätze und Ausbeuten, rechts: Ausbeuten der einzelnen  $\text{C}_{2+}$ -Fraktionen und Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$ ). Ergänzung zur Legende im Bild: hell = Olefine, dunkel = sauerstoffhaltige Verbindungen. Reaktionsbedingungen:  $p_R = 20$  bar,  $m_{\text{Kat}} = 0,5$  g,  $W_{\text{Kat}}/F_{\text{CO}_2} = 29,9$  g·h·mol<sup>-1</sup>,  $\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 3 : 1$ .

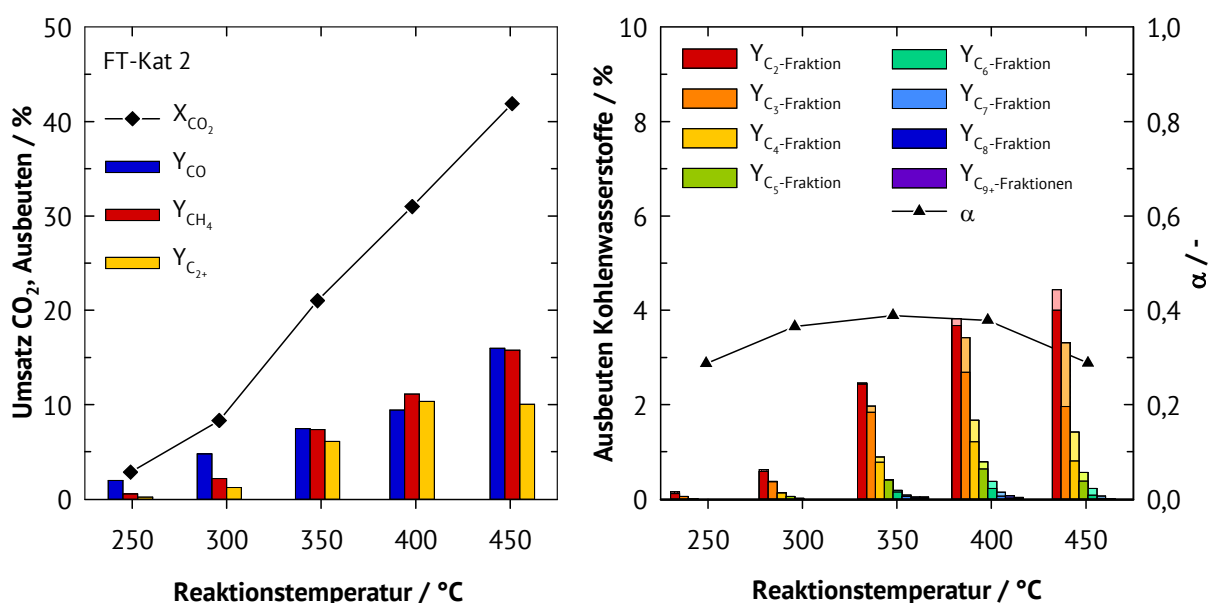


Abbildung 6.20: Einfluss der Reaktionstemperatur bei der Fischer-Tropsch-Synthese mit  $\text{CO}_2$  an FT-Kat 2 (links: Umsätze und Ausbeuten, rechts: Ausbeuten der einzelnen  $\text{C}_{2+}$ -Fraktionen und Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$ ). Ergänzung zur Legende im Bild: hell = Olefine, dunkel = sauerstoffhaltige Verbindungen. Reaktionsbedingungen:  $p_R = 20$  bar,  $m_{\text{Kat}} = 0,5$  g,  $W_{\text{Kat}}/F_{\text{CO}_2} = 29,9$  g·h·mol<sup>-1</sup>,  $\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 3 : 1$ .

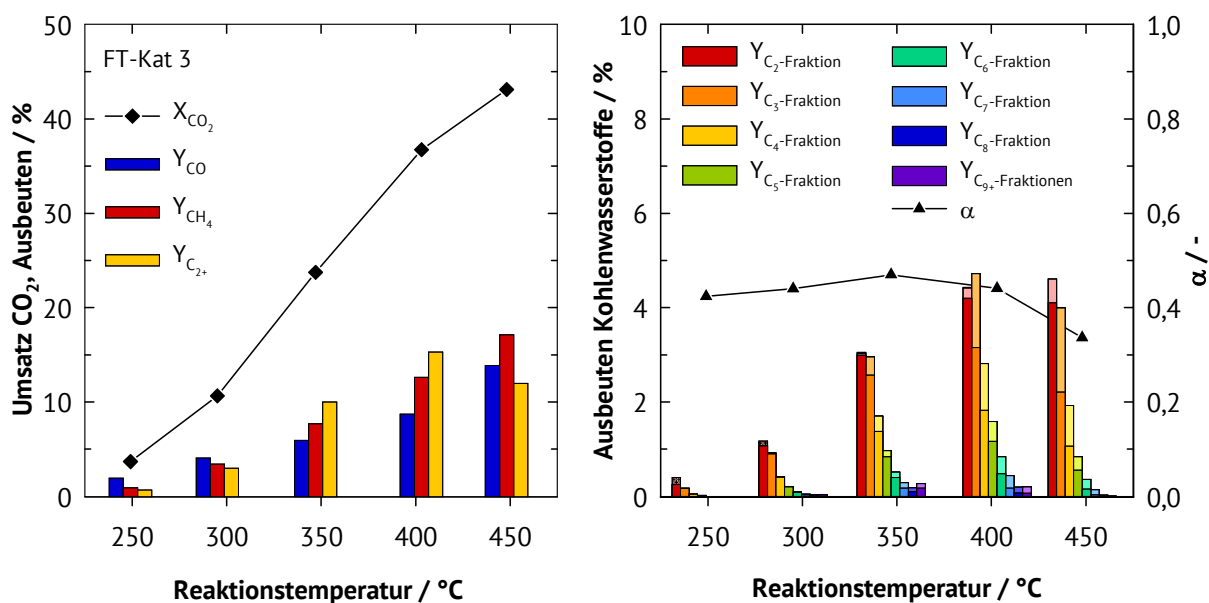


Abbildung 6.21: Einfluss der Reaktionstemperatur bei der Fischer-Tropsch-Synthese mit  $\text{CO}_2$  an FT-Kat 3 (links: Umsätze und Ausbeuten, rechts: Ausbeuten der einzelnen  $\text{C}_{2+}$ -Fraktionen und Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$ ). Ergänzung zur Legende im Bild: hell = Olefine, dunkel = sauerstoffhaltige Verbindungen. Reaktionsbedingungen:  $p_R = 20$  bar,  $m_{\text{Kat}} = 0,5$  g,  $W_{\text{Kat}}/F_{\text{CO}_2} = 29,9$  g·h·mol<sup>-1</sup>,  $\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 3 : 1$ .

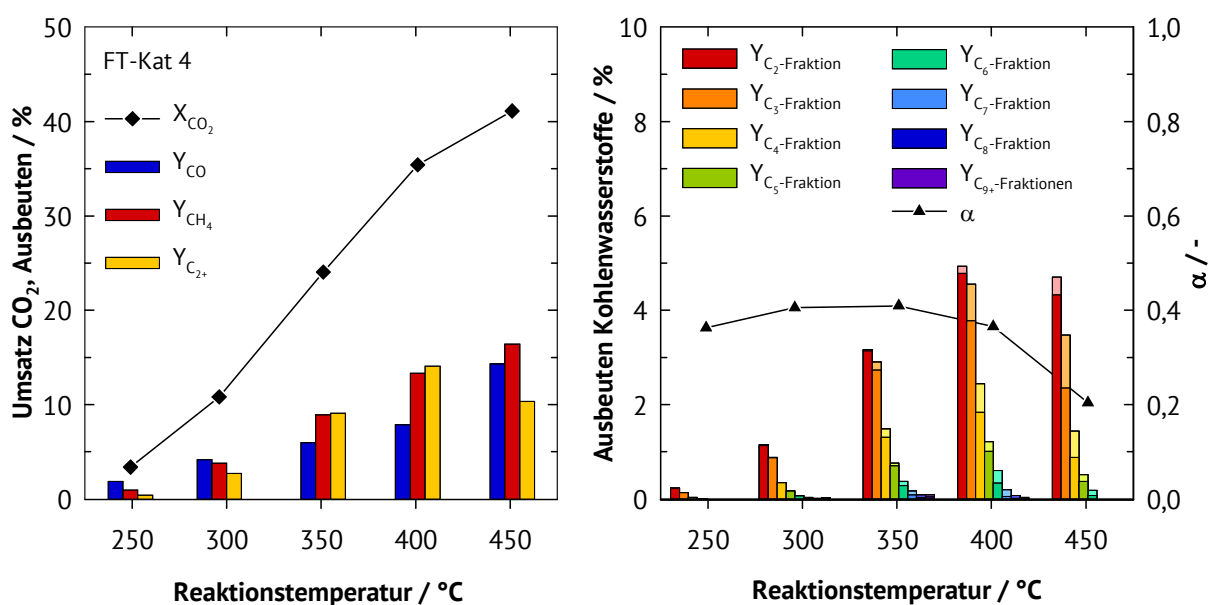


Abbildung 6.22: Einfluss der Reaktionstemperatur bei der Fischer-Tropsch-Synthese mit  $\text{CO}_2$  an FT-Kat 4 (links: Umsätze und Ausbeuten, rechts: Ausbeuten der einzelnen  $\text{C}_{2+}$ -Fraktionen und Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$ ). Ergänzung zur Legende im Bild: hell = Olefine, dunkel = sauerstoffhaltige Verbindungen. Reaktionsbedingungen:  $p_R = 20$  bar,  $m_{\text{Kat}} = 0,5$  g,  $W_{\text{Kat}}/F_{\text{CO}_2} = 29,9$  g·s·mol<sup>-1</sup>,  $\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 3 : 1$ .

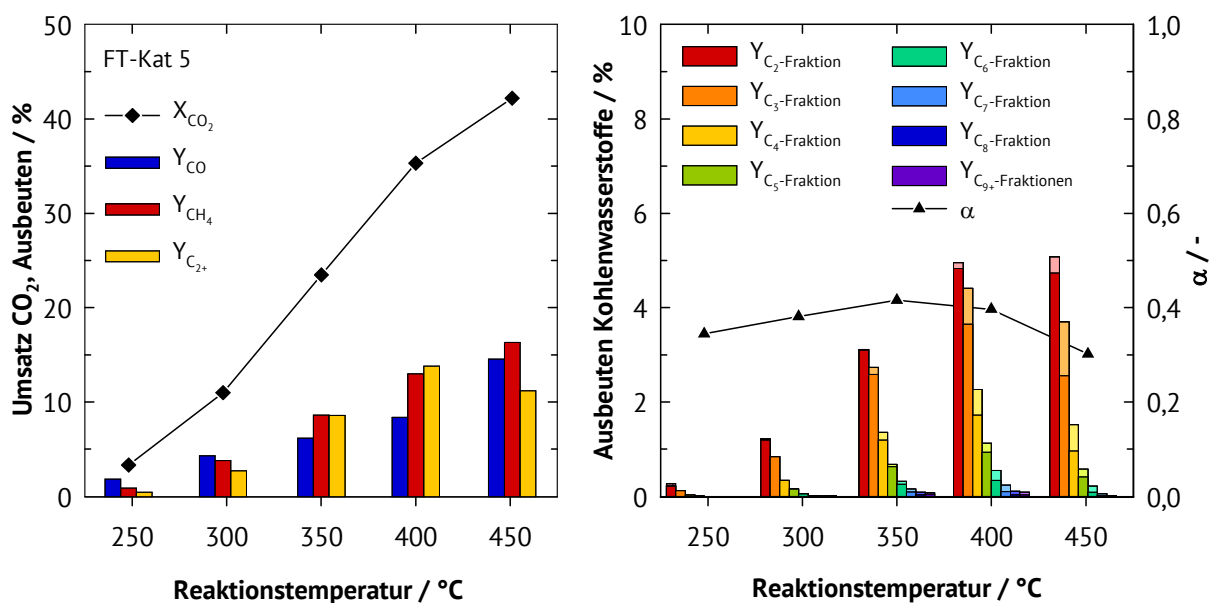


Abbildung 6.23: Einfluss der Reaktionstemperatur bei der Fischer-Tropsch-Synthese mit  $\text{CO}_2$  an FT-Kat 5 (links: Umsätze und Ausbeuten, rechts: Ausbeuten der einzelnen  $\text{C}_{2+}$ -Fraktionen und Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$ ). Ergänzung zur Legende im Bild: hell = Olefine, dunkel = sauerstoffhaltige Verbindungen. Reaktionsbedingungen:  $p_R = 20$  bar,  $m_{\text{Kat}} = 0,5$  g,  $W_{\text{Kat}}/F_{\text{CO}_2} = 29,9$  g·s·mol<sup>-1</sup>,  $\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 3 : 1$ .

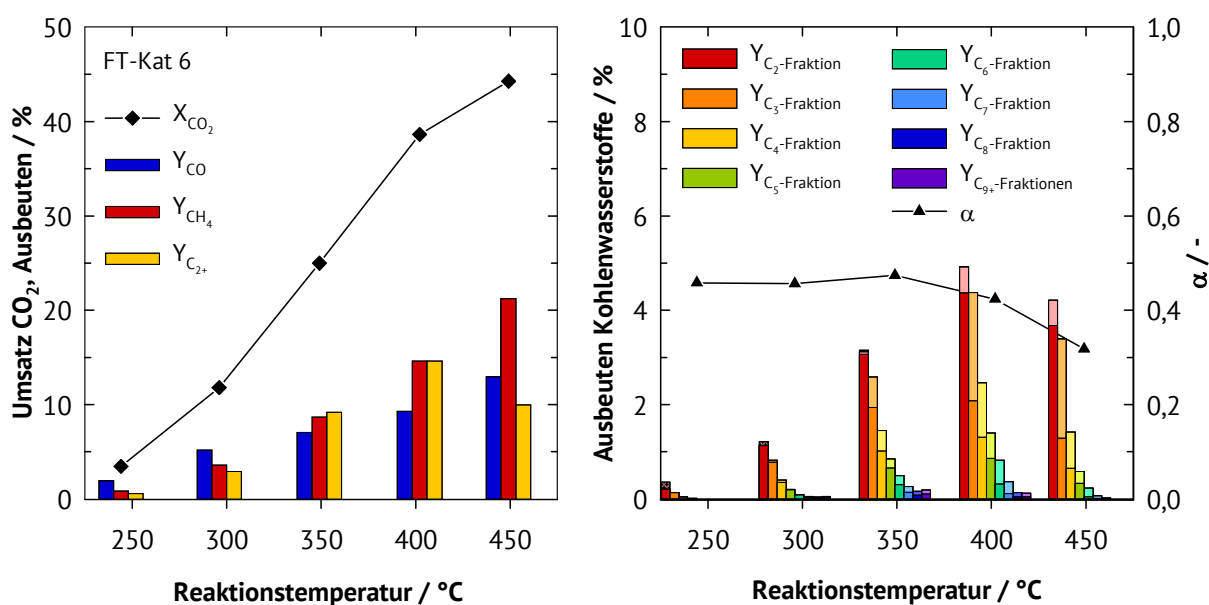


Abbildung 6.24: Einfluss der Reaktionstemperatur bei der Fischer-Tropsch-Synthese mit  $\text{CO}_2$  an FT-Kat 6 (links: Umsätze und Ausbeuten, rechts: Ausbeuten der einzelnen  $\text{C}_{2+}$ -Fraktionen und Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$ ). Ergänzung zur Legende im Bild: hell = Olefine, dunkel = sauerstoffhaltige Verbindungen. Reaktionsbedingungen:  $p_R = 20$  bar,  $m_{\text{Kat}} = 0,5$  g,  $W_{\text{Kat}}/F_{\text{CO}_2} = 29,9$  g·s·mol<sup>-1</sup>,  $\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 3 : 1$ .

Die Resultate der N<sub>2</sub>-Physisorption an den eingesetzten Katalysatoren sind in Tabelle 6.7 aufgelistet. Die Katalysatoren zeigen nach den katalytischen Experimenten geringere spezifische Oberflächen in Verbindung mit einem leichten Anstieg des modalen Porendurchmessers der Mesoporen. Dies deutet im Allgemeinen auf einen Zusammenbruch kleiner Mesoporen hin. Während bei den mit Metallsalz imprägnierten Katalysatoren ein leichter Anstieg des spezifischen Porenvolumens zu beobachten ist, kann bei den mit Nanopartikel imprägnierten Katalysatoren eine leichte Abnahme beobachtet werden.

Tabelle 6.7: Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorption an den gebrauchten Fischer-Tropsch-Katalysatoren.

Katalysator	Spezifische Oberfläche / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	Spezifisches Porenvolumen / ml·g <sup>-1</sup>	Modaler Porendurchmesser / nm
FT-Kat 1	185	0,48	7,1
FT-Kat 2	175	0,45	7,2
FT-Kat 3	180	0,46	7,0
FT-Kat 4	175	0,44	6,8
FT-Kat 5	175	0,41	6,8
FT-Kat 6	185	0,46	7,0

Wie sich aus den Untersuchungen zeigt, ist eine Dotierung der Hauptkomponente Eisen mit Mangan von Vorteil für die Fischer-Tropsch-Synthese (FT-Kat 3 und FT-Kat 6). Im nächsten Schritt war die Untersuchung von ungeträgerten Katalysatoren von Interesse, da die Gesamtumsätze und -ausbeuten der geträgerten Katalysatoren noch nicht den thermodynamisch maximal möglichen entsprechen. Es wurde ein Fällungskatalysator (FT-Kat 7) ausschließlich aus Eisen hergestellt und als Referenz eingesetzt. Der Katalysator (FT-Kat 8) lehnt sich an die Katalysatoren der klassischen Fischer-Tropsch-Synthese an. Hierbei wurden als Promotoren Aluminium, Mangan und Kalium eingesetzt. Das Verhältnis von Mangan zu Eisen wurde auf der Basis der vorangegangenen Untersuchungen auf 1:2 festgelegt. Aluminium dient als struktureller Promotor, Mangan zur Steuerung der Selektivität und Kalium dazu, eine hohe Aktivität und Stabilität zu erzielen [48].

Zunächst wurden auch hier die Katalysatoren über eine Laufzeit von 24 h bei konstanten Reaktionsbedingungen untersucht (siehe Abbildung 6.25). Der stationäre Zustand wird für den Katalysator FT-Kat 8 deutlich schneller erreicht als mit den Katalysatoren FT-Kat 1 bis 7. Bei

Katalysator FT-Kat 7 kann wie an den Fischer-Tropsch-Katalysatoren zuvor ebenfalls ein Verlust der Ausbeute an Methan und der  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffe, bei zunehmender Ausbeute an Kohlenmonoxid beobachtet werden. Bei FT-Kat 8 fallen die Änderungen der Ausbeuten sehr gering aus. Die Ausbeute an Kohlenmonoxid verhält sich konstant. Die Ausbeute von Methan nimmt mit  $-0,02 \text{ \%} \cdot \text{h}^{-1}$  leicht ab und die Ausbeute der  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffe mit  $0,05 \text{ \%} \cdot \text{h}^{-1}$  leicht zu. Insgesamt ist das Laufzeitverhalten im Vergleich zu den anderen Fischer-Tropsch-Katalysatoren sehr stabil.

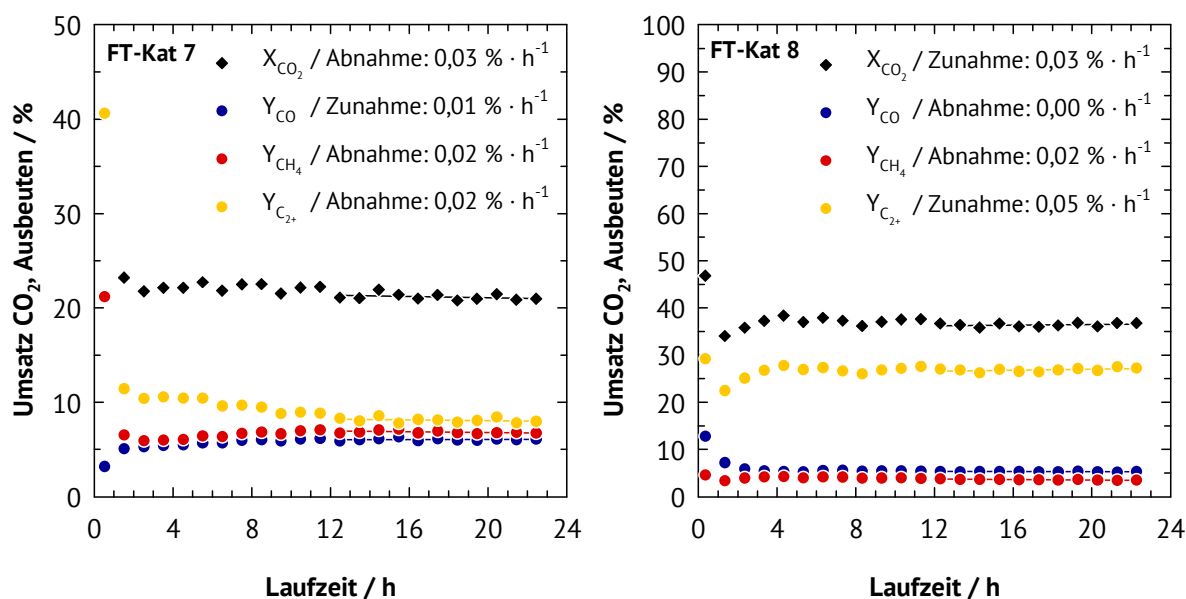


Abbildung 6.25: Laufzeitverhalten der Katalysatoren in der Fischer-Tropsch-Synthese mit  $\text{CO}_2$  unter konstanten Reaktionsbedingungen: FT-Kat 7 (links,  $m_{\text{Kat}} = 0,35 \text{ g}$ ,  $W_{\text{Kat}}/F_{\text{CO}_2} = 20,9 \text{ g} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) und FT-Kat 8 (rechts,  $m_{\text{Kat}} = 0,72 \text{ g}$ ,  $W_{\text{Kat}}/F_{\text{CO}_2} = 43,1 \text{ g} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ ):  $T_R = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_R = 20 \text{ bar}$ ,  $\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 3 : 1$ .

Die Umsätze und die Produktzusammensetzungen nach ca. 22 h Laufzeit sind in Tabelle 6.8 aufgelistet. Während sich der Umsatz von Kohlendioxid bei FT-Kat 7 im Bereich der anderen Katalysatoren bewegt, weist FT-Kat 8 eine deutlich höhere Aktivität auf. Auch die Ausbeuten an Kohlenmonoxid, Methan und den  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffen mit FT-Kat 7 sind mit den Katalysatoren FT-Kat 1 bis 6 vergleichbar. Bei der katalytischen Umwandlung von Kohlendioxid an FT-Kat 8 werden weniger Kohlenmonoxid und Methan, aber signifikant mehr  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffe erzeugt. Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  ist gegenüber den anderen Katalysatoren deutlich höher und die Ausbeute an Olefinen im Vergleich zu den Paraffinen ist um ein Vielfaches größer. So wird an diesem Katalysator etwas mehr als die 9-fache Menge an Propen im Vergleich zu Propan gebildet. Es werden sauerstoffhaltige

Kohlenwasserstoffe wie Alkohole, Aldehyde und Ketone in signifikanten Mengen gefunden.

Tabelle 6.8: Umsätze und Ausbeuten nach ca. 22 h Katalysator-Laufzeit..

Katalysator		FT-Kat 1	FT-Kat 2
$X_{CO_2}$	/ %	22,5	37,9
$Y_{CO}$	/ %	6,1	5,4
$Y_{CH_4}$	/ %	6,7	3,6
$Y_{C_{2+}}$	/ %	9,7	28,3
$Y_{CH_3OH}$	/ %	0,0	0,6
$S_{C_{2+}}$	/ %	43,1	74,7
$\alpha$	/ -	0,49	0,62
$Y_{C_2}$	/ %	2,7	3,7
$Y_{C_3}$	/ %	2,9	5,9
$Y_{C_4}$	/ %	1,8	5,4
$Y_{C_5}$	/ %	1,2	4,5
$Y_{C_6}$	/ %	0,6	3,4
$Y_{C_7}$	/ %	0,3	2,4
$Y_{C_8}$	/ %	0,2	1,6
$Y_{C_{9+}}$	/ %	0,1	1,9
$Y_{C_2,O} / Y_{C_2,P}$	/ -	0,1	5,2
$Y_{C_3,O} / Y_{C_3,P}$	/ -	0,8	9,4
$Y_{C_4,O} / Y_{C_4,P}$	/ -	0,7	7,3
$Y_{C_5,O} / Y_{C_5,P}$	/ -	0,6	5,5

Einen detaillierteren Einblick in die Unterschiede beim katalytischen Verhalten der Materialien konnte durch die Variation der Reaktionstemperatur erhalten werden. In Abbildung 6.26 und Abbildung 6.27 sind die Ergebnisse der Untersuchungen dargestellt. Darin sind für eine ausführlichere Betrachtung die Ausbeuten der  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffe in einem zusätzlichen Diagramm aufgeschlüsselt. Der Verlauf der Umsätze mit steigender Reaktionstemperatur ist beim unmodifizierten Fällungskatalysator FT-Kat 7 identisch zu den Katalysatoren FT-Kat 1 bis FT-Kat 6. Die Kohlendioxidumsätze an FT-Kat 8 zeigen ein völlig unterschiedliches Verhalten. Bereits zu Beginn, bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C, liegt ein doppelt so hoher Umsatz (ca. 25 %) vor. Dieser steigt bis 375 °C auf etwa 40 % an und fällt von 400 °C bis 425 °C auf rund 37 % ab. Anschließend steigt der Umsatz von Kohlendioxid wieder auf etwas über 40 %. Diese Änderungen im Umsatz mit steigender Reaktionstemperatur werden durch eine erhebliche

Änderung der Produktausbeuten hervorgerufen. Die Ausbeuten an Kohlenmonoxid und Methan nehmen bei beiden Katalysatoren wie erwartet mit steigender Reaktionstemperatur zu.

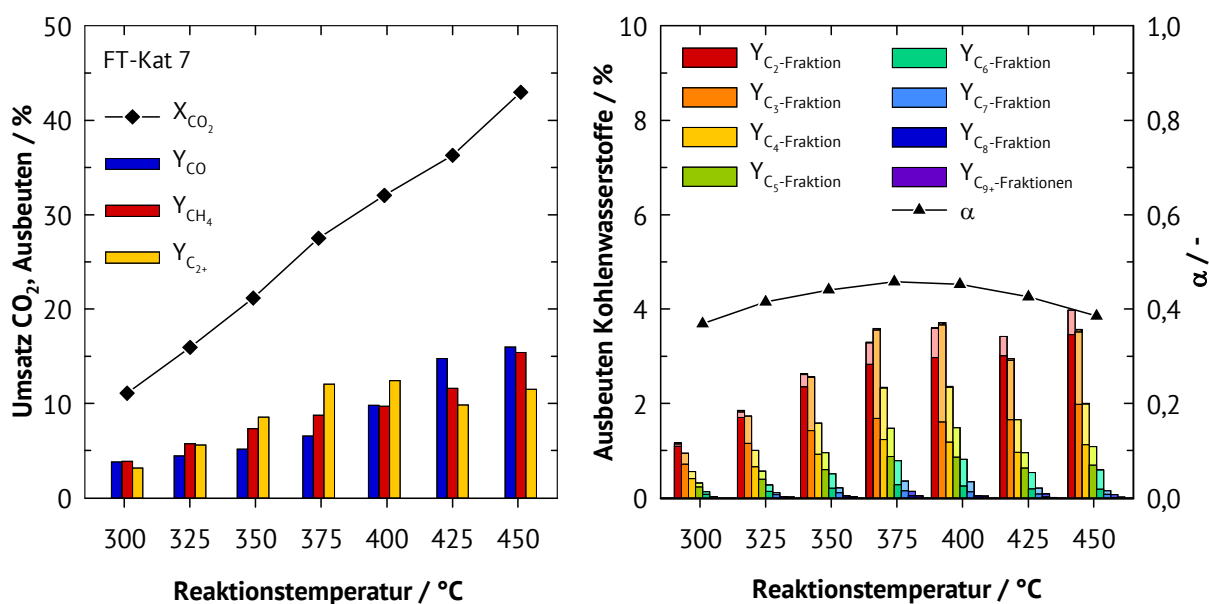


Abbildung 6.26: Einfluss der Reaktionstemperatur in der Fischer-Tropsch-Synthese mit  $\text{CO}_2$  an FT-Kat 7 (links: Umsätze und Ausbeuten, rechts: Ausbeuten der einzelnen  $\text{C}_{2+}$ -Fraktionen und Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$ ). Ergänzung zur Legende im Bild: hell = Olefine, dunkel = sauerstoffhaltige Verbindungen. Reaktionsbedingungen:  $p = 20$  bar,  $m_{\text{Kat}} = 0,35$  g,  $W_{\text{Kat}}/F_{\text{CO}_2} = 20,9$  g·h·mol<sup>-1</sup>,  $\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 3 : 1$ .

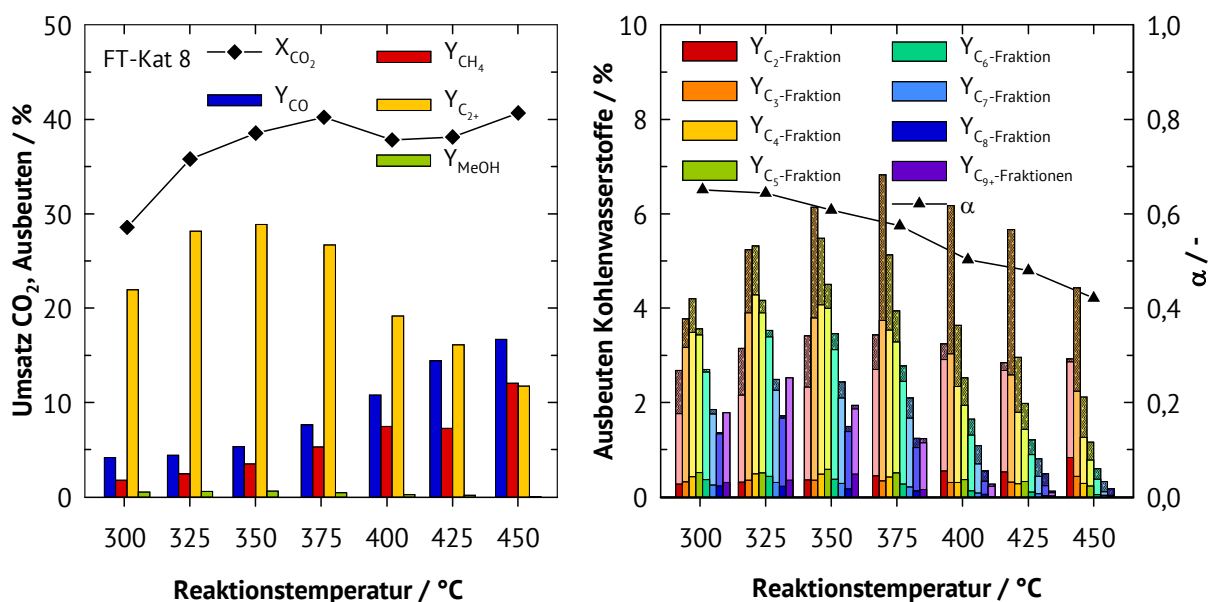


Abbildung 6.27: Einfluss der Reaktionstemperatur in der Fischer-Tropsch-Synthese mit  $\text{CO}_2$  an FT-Kat 8 (links: Umsätze und Ausbeuten, rechts: Ausbeuten der einzelnen  $\text{C}_{2+}$ -Fraktionen und Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$ ). Ergänzung zur Legende im Bild: hell = Olefine, dunkel = sauerstoffhaltige Verbindungen. Reaktionsbedingungen:  $p = 20$  bar,  $m_{\text{Kat}} = 0,72$  g,  $W_{\text{Kat}}/F_{\text{CO}_2} = 43,1$  g·s·mol<sup>-1</sup>,  $\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 3 : 1$ .

Während sich die Ausbeuten der  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffe bei FT-Kat 7 ähnlich wie bei den Trägerkatalysatoren verhalten, weist FT-Kat 8 bereits bei 300 °C eine mehr als dreimal so hohe  $C_{2+}$ -Ausbeute auf. Diese erreicht im Gegensatz zu der Reaktion an den anderen Katalysatoren bereits bei 350 °C ihr Maximum mit einem Wert von ca. 30 %. Mit steigender Reaktionstemperatur nehmen die Ausbeuten an  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffen wieder ab. Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  steigt bei FT-Kat 7 kontinuierlich bis 375 °C an und klingt danach wieder ab. Die Ausbeuten für die einzelnen Kohlenwasserstofffraktionen orientieren sich an den Werten, wie sie für die Trägerkatalysatoren gefunden wurden. Der Schwerpunkt liegt bis 400 °C bei der  $C_3$ -Fraktion. Darüber hinaus verschieben sich die Selektivitäten zu den leichteren Kohlenwasserstoffen der  $C_{2-4}$ -Fraktionen mit dem Schwerpunkt auf den  $C_2$ -Kohlenwasserstoffen. Sauerstoffhaltige Produkte spielen hier quasi keine Rolle. Im Vergleich zu den anderen Katalysatoren ist die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  bei FT-Kat 8 bereits bei 300 °C sehr hoch. Sie nimmt mit steigender Reaktionstemperatur ab. Das Spektrum der Ausbeuten für die einzelnen Kohlenwasserstofffraktionen unterscheidet sich deutlich von denjenigen für die anderen Katalysatoren. Zwar bildet die  $C_3$ -Fraktion bei den Ausbeuten immer noch den Schwerpunkt, jedoch treten die Ausbeuten der  $C_{4+}$ -Fraktionen hier deutlich stärker hervor. Die Paraffine stellen in dem gesamten untersuchten Temperaturbereich nur einen sehr kleinen Teil dar. Der überwiegende Teil besteht aus Olefinen, gefolgt von sauerstoffhaltigen Verbindungen. Im Gegensatz zu der Hydrierung von Kohlendioxid an den anderen Fischer-Tropsch-Katalysatoren lassen sich hier auch BTX-Aromaten finden. Einen genaueren Einblick in die Produktverteilung der Fischer-Tropsch-Synthese an FT-Kat 8 bietet Tabelle 6.9. Hierfür wurden für verschiedene Reaktionstemperaturen die einzelnen Ausbeuten an Paraffinen, Olefinen, Alkohole, Oxoprodukte und Aromaten auf die Gesamtausbeute an  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffen bezogen. Mit einem durchschnittlichen Anteil von 11 % ist der Anteil der Paraffine an den  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffen sehr gering und steigt erst bei 450 °C leicht an. Der Anteil der Alkohole ist gering, er beträgt bei 300 °C rund 7 % und sinkt mit steigender Temperatur auf 0,5 % bei 450 °C ab. Der größte Anteil wird durch die Olefine und die sauerstoffhaltigen Verbindungen gestellt, wobei letztere im Wesentlichen aus Ketonen bestehen. Der Anteil beider Fraktionen verhält sich mit steigender Temperatur gegenläufig: Während der Anteil an Olefinen mit steigender Reaktionstemperatur von 75,2 % auf 49,0 % abnimmt, steigert sich der Anteil der sauerstoffhaltigen Verbindungen deutlich von 5,6 % auf 31,8 %. Den geringsten Anteil stellen die BTX-Aromaten dar. Deren Anteil beträgt zu Beginn 0,3 % und erhöht

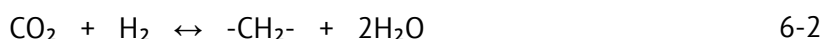
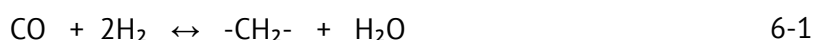


sich mit steigender Reaktionstemperatur auf 3,6 % bei 400 °C.

Tabelle 6.9: Produktverteilung bei FT-Kat 8 für die C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Fraktionen.

T	/ °C	300	325	350	375	400	425	450
Y <sub>C<sub>2</sub>-8,Paraffine</sub> / Y <sub>C<sub>2</sub>-8,ges</sub>	/ %	12,2	10,6	10,0	9,5	9,9	10,8	16,2
Y <sub>C<sub>2</sub>-8,Olefine</sub> / Y <sub>C<sub>2</sub>-8,ges</sub>	/ %	75,2	73,6	67,3	63,1	56,9	52,4	49,0
Y <sub>C<sub>2</sub>-8,Alkohole</sub> / Y <sub>C<sub>2</sub>-8,ges</sub>	/ %	6,7	5,7	5,9	4,4	2,5	1,4	0,5
Y <sub>C<sub>2</sub>-8,Oxoprodukte</sub> / Y <sub>C<sub>2</sub>-8,ges</sub>	/ %	5,6	9,5	15,9	21,3	28,2	31,8	31,0
Y <sub>BTX-Aromaten</sub> / Y <sub>C<sub>2</sub>-8,ges</sub>	/ %	0,3	0,6	1,0	1,7	2,6	3,6	2,9

Das Produktbild der Fischer-Tropsch-Synthese mit Kohlendioxid an FT-Kat 8 ist im Bereich der C<sub>2</sub>+-Kohlenwasserstoffe vergleichbar mit der Fischer-Tropsch-Synthese ausgehend von klassischem Synthesegas [47]. Lediglich die Umsätze liegen mit nur ca. 40 % deutlich tiefer. Aus der Sicht der Thermodynamik müssten deutlich höhere Reaktionsumsätze möglich sein. Ein Hinweis auf dieses Problem wurde schon in Kapitel 4.3 bei der Ermittlung der kinetischen Parameter an den verschiedenen Aktivkomponenten gefunden: Für die Reaktionskinetik der Fischer-Tropsch-Synthese an Eisen wurde die höchste Partialdruckabhängigkeit für Kohlendioxid ermittelt. In der klassischen Fischer-Tropsch-Synthese mit Kohlenmonoxid hat man herausgefunden, dass Wasser die Reaktionsrate der Fischer-Tropsch-Synthese negativ beeinflusst. *Satterfield et al.* haben für einen Stoffmengenanteil von 27 % Wasser im Eduktgasstrom einen deutlichen Verlust der Reaktionsrate festgestellt [112]. Betrachtet man die beiden Reaktionsgleichungen 6-1 und 6-2, erkennt man eine mögliche Erklärung für den begrenzten Reaktionsumsatz. Bei der Fischer-Tropsch-Synthese mit Kohlendioxid entsteht pro umgesetztem Kohlenstoff das doppelte Äquivalent an Wasser im Vergleich zu der Fischer-Tropsch-Synthese mit Kohlenmonoxid. Bei einem Umsatz von 40 % beträgt der Stoffmengenanteil von Wasser im Produktgas bereits 15 %. Demnach wirkt sich das zusätzlich gebildete Wasser negativ auf die hochkomplexe Reaktionskinetik der Fischer-Tropsch-Synthese aus.

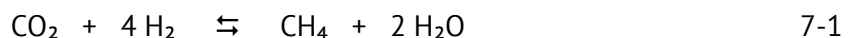


Die katalytische Umwandlung von Kohlendioxid an den einzelnen Katalysatoren FT-Kat 1 bis FT-Kat 6 bewegt sich bezüglich der Umsätze und den Ausbeuten sowie der Kettenwachstums-

wahrscheinlichkeit  $\alpha$  in einem ähnlichen Rahmen. Unterschiede sind nur im Detail vorhanden. Es macht also keinen signifikanten Unterschied, ob man eine klassische Imprägnierung mit Metallsalzen oder eine Imprägnierung mit den entsprechenden Nanopartikeln an Aluminiumoxid durchführt. Unterschiede sind beim Wechsel auf ungeträgerte Katalysatoren erkennbar. So sind an reinem Eisenoxid (FT-Kat 7) eine etwas höhere Kettenwachstumswahrscheinlichkeit sowie ein höheres Verhältnis von Olefinen zu Paraffinen erkennbar. Obwohl die spezifische Oberfläche nur  $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  beträgt, besitzt der Katalysator eine große Aktivität. Bei der Fischer-Tropsch-Synthese an FT-Kat 8 lassen sich hinsichtlich dem Umsatz an Kohlendioxid, den Ausbeuten an  $\text{C}_{2+}$ -Kohlenwasserstoffen sowie der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  die besten Ergebnisse aller untersuchten Katalysatoren erzielen. Ebenso ist die Summe der gebildeten Olefine und sauerstoffhaltigen Verbindungen im Verhältnis zu den gebildeten Paraffinen an FT-Kat 8 am größten.

## 7. Power-to-Gas Brennwertanpassung

Im letzten Kapitel soll die Möglichkeit einer Kombination aus Methanisierung und Fischer-Tropsch-Synthese in einem Reaktor betrachtet werden. Hintergrund sind die in Kapitel 2.2 bereits angesprochenen akut fehlenden Speichermöglichkeiten für die erneuerbaren Energien. Hierbei soll die elektrische Überschussenergie aus erneuerbaren Energien mit Hilfe des Power-to-Gas-Konzepts in der bestehenden Erdgasinfrastruktur gespeichert werden. Zu diesem Zweck ist es aus sicherheitstechnischen Aspekten notwendig, dass das produzierte synthetische Erdgas bestimmte Spezifikationen einhält. Diese Spezifikationen sind im Wesentlichen der Brennwert, die relative Gasdichte und der Wobbe-Index. Daneben gibt es noch eine weitere Reihe von Parametern wie Wassergehalt, Kohlendioxidanteil, Wasserstoffanteil und Kohlenwasserstoff-Kondensationspunkt, die aus technischen Gründen nicht überschritten werden dürfen (siehe Kapitel 2.3). Bei der einfachen Methanisierung von Kohlendioxid nach Reaktionsgleichung 7-1 ist in einem ersten Schritt die Entfernung des entstandenen Wassers notwendig. Dies kann durch Kondensation und anschließender Adsorption oder durch Ausfrieren entfernt werden.



Die brenntechnischen Kenndaten des übrigen Produktgases sind sehr stark abhängig vom Reaktionsumsatz (vgl. Abbildung 7.1). Bei einem Reaktionsumsatz unterhalb von 98 % liegen die brenntechnischen Kenndaten bereits außerhalb der Spezifikationen. Ein Grund hierfür ist die exponentielle Zunahme von Kohlendioxid und Wasserstoff im Produktgas mit sinkendem Reaktionsumsatz, da die Methanisierung unter Volumenkontraktion stattfindet. Entfernt man Kohlendioxid und Wasserstoff gemäß der Spezifikationen für Gasbegleitstoffe bis auf je 5 Vol.-%, streben die brenntechnischen Kennzahlen mit abnehmendem Reaktionsumsatz gegen einen festen Wert, der genau zwischen den Spezifikationen für L- und H-Gas liegt. Durch eine weitere leichte Modifikation des Kohlendioxid- und / oder Wasserstoffgehalts können die Spezifikationen für L- oder H-Gas erreicht werden. Dies erfordert jedoch, dass Kohlendioxid und Wasserstoff mittels verfahrenstechnischer Hilfsmittel aus dem Gasstrom entfernt werden müssen. Die Folge für ein mögliches Power-to-Gas-Verfahren wäre ein zusätzlicher apparativer und somit finanzieller Aufwand. Darüber hinaus ist der Einsatz von Adsorptionsverfahren zur Entfernung von Kohlendioxid und Wasserstoff mit einem zusätzlichen, kontinuierlichen energetischen Aufwand verbunden. Dies würde den Gesamtwirkungsgrad eines Verfahrens

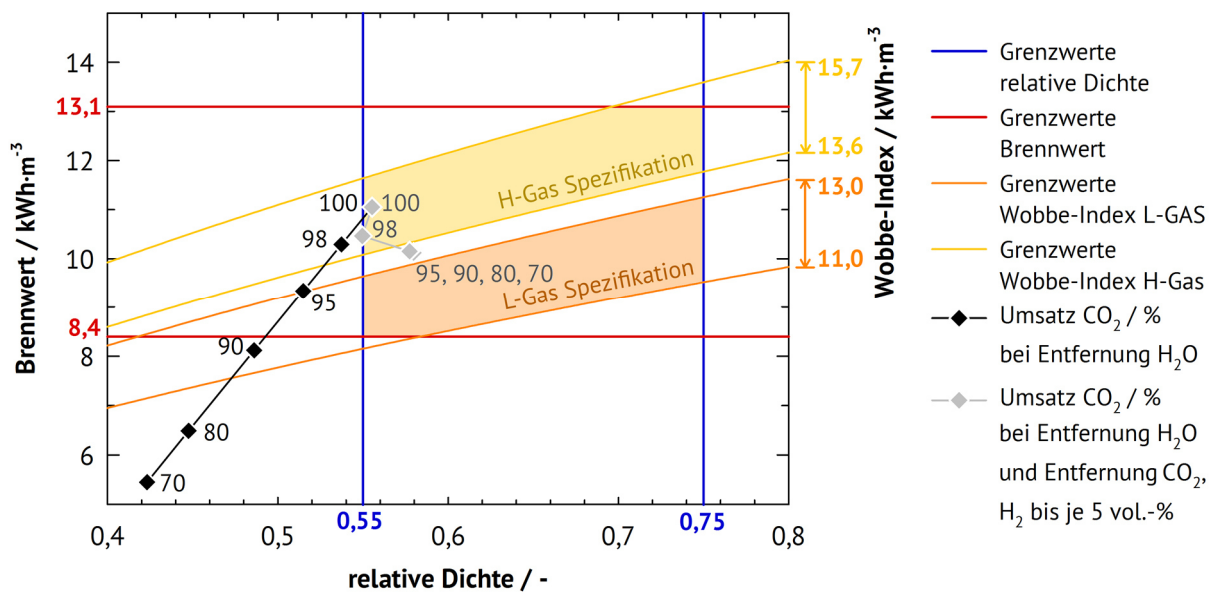


Abbildung 7.1: Abhängigkeit der brenntechnischen Kenndaten vom Umsatz der Methanisierung.

verschlechtern. Eine interessantere und potenziell kostengünstigere Methode zum Erreichen der Spezifikationen wäre eine Anpassung der brenntechnischen Kennzahlen des Produktgases. Hierzu kombiniert man die Methanisierung von Kohlendioxid mit der Fischer-Tropsch-Synthese mit Kohlendioxid zur Erzeugung von leichten Kohlenwasserstoffen. Leichte Kohlenwasserstoffe besitzen gegenüber Methan höhere Werte für Brennwert, relative Dichte und Wobbe-Index (vgl. Tabelle 2.2 – Kapitel 2.3). Diese Werte wurden zur Berechnung der brenntechnischen Kennzahlen eines synthetischen Erdgases im Rahmen dieser Arbeit verwendet. Hinsichtlich eines apparativen und somit finanziellen Aufwandes wäre eine serielle Reaktion innerhalb eines Reaktors wünschenswert. So könnte zunächst ein Teilumsatz des Kohlendioxids zu leichten Kohlenwasserstoffen an einem eisenhaltigen Katalysator stattfinden. Anschließend können an einem Methanisierungskatalysator die restlichen Edukte und das entstandene Kohlenmonoxid zu Methan umgesetzt werden.

Grundsätzlich soll im Folgenden anhand thermodynamischer Berechnungen und gemessener Produktverteilung erläutert werden, weshalb eine Brennwertanpassung sinnvoll sein kann. Hierbei werden folgende Fälle betrachtet:

- Methanisierung von Kohlendioxid bis zum thermodynamischen Gleichgewichtsumsatz (SNG-A).
- Wie a) mit Entfernung unterschiedlicher Mengen des Produktwassers und mit erneuter Methanisierung des verbleibenden Kohlendioxids bis zum thermodynamischen

Gleichgewichtsumsatz in einem zweiten Reaktor (SNG-B).

c) Annahme eines Fischer-Tropsch-Produktspektrums anhand der Ergebnisse aus Kapitel 6.3 mit anschließender Methanisierung des verbleibenden Kohlendioxids bis zum thermodynamischen Gleichgewichtsumsatz im gleichen Reaktor (SNG-C).

d) Wie c) mit Entfernung unterschiedlicher Mengen des Produktwassers und mit erneuter Methanisierung des verbleibenden Kohlendioxids bis zum thermodynamischen Gleichgewichtsumsatz in einem zweiten Reaktor (SNG-D).

Folgende Annahmen und Randbedingungen wurden hierbei getroffen: Die Reaktionstemperatur beträgt 400 °C, da aufgrund der experimentellen Daten aus den vorangegangenen Kapiteln erst hier der thermodynamische Gleichgewichtsumsatz für die Methanisierung erreicht wird. Die entstandenen Olefine der Fischer-Tropsch-Synthese werden bei der nachgeschalteten Methanisierung zu Paraffinen hydriert. Außerdem sollen die Paraffine bei der anschließenden Methanisierung als Inertgase ohne Reaktionsteilnahme betrachtet werden. Das entstandene Kohlenmonoxid aus der Fischer-Tropsch-Synthese soll als Kohlendioxid betrachtet und der hierfür verbrauchte Wasserstoff und das entstandene Wasser nicht berechnet werden, so als würde kein Kohlenmonoxid gebildet. Dies dient zur Vereinfachung und ist auch zulässig, da es für die thermodynamischen Berechnungen nicht relevant ist, über welche Zwischenprodukte das Methan entsteht, lediglich die Edukte und die Produkte der Gesamtreaktion werden betrachtet. Als Ausgangspunkt für die Umsetzung von Kohlendioxid nach der Fischer-Tropsch-Synthese werden die Ausbeuten von FT-Kat 1 (C<sub>1</sub> bis C<sub>5</sub>) bei 400 °C zugrunde gelegt (vgl. Abbildung 6.19). Die Eingangszusammensetzung von Wasserstoff zu Kohlendioxid musste für die Fälle c) und d) wegen der Stöchiometrie der Fischer-Tropsch-Synthese etwas verringert werden. Die Ergebnisse der in diesem Zusammenhang durchgeführten Berechnungen sind in Tabelle 7.1 aufgeführt. Die betrachteten SNGs (A-D) sind mit ihren brenntechnischen Spezifikationen in Abbildung 7.2 dargestellt. In dem Diagramm sind die SNGs mit ihrem Brennwert über der relativen Dichte aufgetragen. Zusätzlich sind in dem Diagramm die erlaubten Grenzwerte für den Brennwert, die relative Dichte sowie die Wobbe-Indices für L-Gas und H-Gas eingezeichnet. Anhand der Berechnungen kann man erkennen, dass eine einfache Methanisierung den Grenzwert von Wasserstoff mit 15,8 Vol.-% deutlich überschreitet und die relative Dichte des resultierenden SNG-A weit außerhalb der Spezifikationen liegt. Eine vollständige Entfernung des entstandenen Wassers mit

anschließender Nachreaktion in einem zweiten Reaktor (SNG-B) führt immerhin zu einer Einhaltung der Grenzwerte für Wasserstoff. Der untere Grenzwert für die relative Dichte wird geringfügig unterschritten.

Tabelle 7.1: Thermodynamische Berechnungen für verschiedene Szenarien zur Herstellung von synthetischem Erdgas.

<b>Betrachtung:</b>		<b>SNG-A</b>	<b>SNG-B</b>	<b>SNG-C</b>	<b>SNG-D</b>
H <sub>2</sub> : CO <sub>2</sub>	/ -	4	4	3,85	3,85
X <sub>CO<sub>2</sub>,gesamt</sub>	/ %	95,3	99,1	92,2	96,2
H <sub>2</sub> O entfernt nach 1. Stufe	/ %	0	100	0	90
<b>Finale Produktgaszusammensetzung des SNG ohne Wasser</b>					
X <sub>CO<sub>2</sub></sub>	/ %	4,0	0,8	5,4	3,0
X <sub>H<sub>2</sub></sub>	/ %	15,8	3,4	15,4	4,8
X <sub>CH<sub>4</sub></sub>	/ %	80,2	95,8	75,0	87,5
X <sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub>	/ %	-	-	2,0	2,3
X <sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub>	/ %	-	-	1,3	1,5
X <sub>C<sub>4</sub>H<sub>10</sub></sub>	/ %	-	-	0,6	0,7
X <sub>C<sub>5</sub>H<sub>12</sub></sub>	/ %	-	-	0,2	0,3
<b>Brenntechnische Parameter des SNG</b>					
Brennwert	/ kWh·m <sup>-3</sup>	9,43	10,71	9,94	11,08
rel. Dichte	/ -	0,517	0,547	0,571	0,603
Wobbe-Index	/ kWh·m <sup>-3</sup>	13,54	14,15	13,60	14,12

Die Methanisierung von Kohlendioxid nach erfolgter Fischer-Tropsch-Synthese in einem gemeinsamen Reaktor führt zur Überschreitung der Grenzwerte für Wasserstoff und auch Kohlendioxid (SNG-C). Die Spezifikationen für L-Gas werden bezüglich des Wobbe-Index leicht überschritten. Eine 90 %ige Entfernung des entstandenen Wassers mit anschließender Nachreaktion in einem zweiten Reaktor führt zu einer Einhaltung aller Grenzwerte für das erhaltene SNG-D.

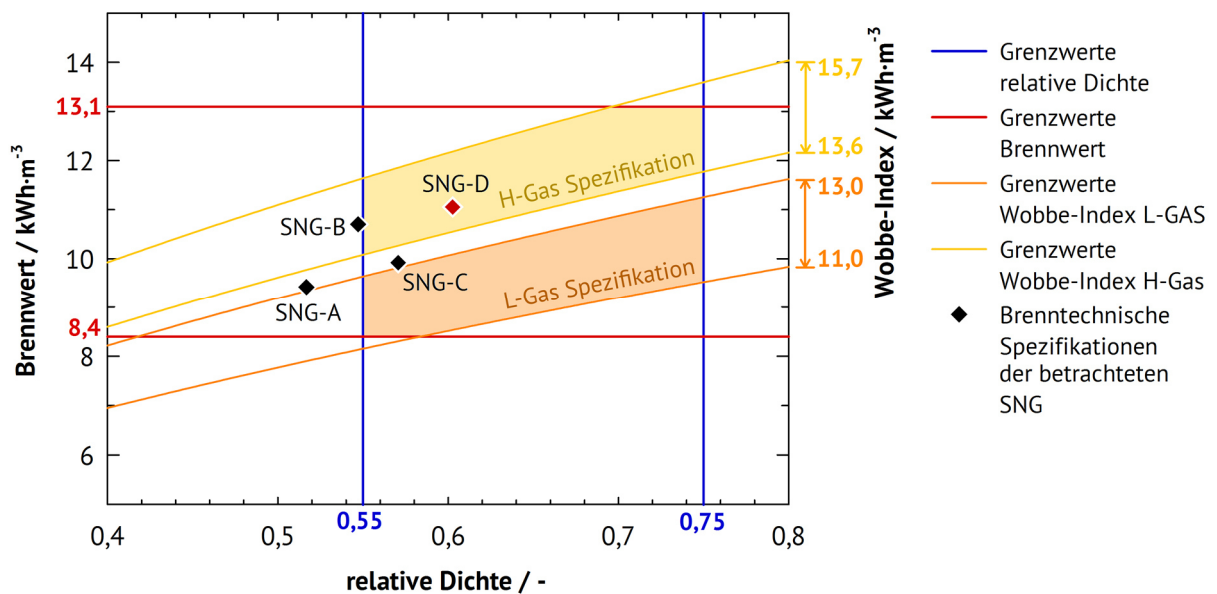


Abbildung 7.2: Brenntechnische Kenndaten der thermodynamisch berechneten synthetischen Erdgase.

Um auf zusätzliche Adsorptionsprozesse bei der Herstellung von SNG verzichten zu können, ist Folgendes zu beachten: Die Einhaltung aller Grenzwerte für das SNG macht eine Entfernung des entstandenen Reaktionswassers mit anschließender Nachreaktion in einem zweiten Reaktor zwingend notwendig. Allerdings müssen im Szenario d) lediglich 90 % des entstandenen Wassers entfernt werden, bevor das Reaktionsgemisch in einen zweiten Reaktor geht. Dies vereinfacht geringfügig den Aufwand, der zur Entfernung des Wassers betrieben werden muss. Idealerweise arbeitet man bei einem solchen System mit Wärmerückintegrationen, um den Energieverbrauch beim Wiederaufheizen des Reaktionsgases für den zweiten Reaktor zu minimieren. Anhand der dargelegten Ergebnisse wird deutlich, weshalb eine Brennwertanpassung mittels Fischer-Tropsch-Synthese im Power-to-Gas-Konzept durchgeführt werden sollte.

## 7.1 Charakterisierung der Katalysatoren

Die verwendeten Katalysatoren  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Kapitel 4.1) und FT-Kat 8 (Kapitel 6.3.1) wurden bereits charakterisiert. Der Katalysator Ni-Tialox-4 wurde für dieses Kapitel nochmals synthetisiert, er wird im Folgenden als Ni-Tialox-4\* bezeichnet und das entsprechende Trägermaterial TAM-10\*. Außerdem wurde ein eisenhaltiger Katalysator mit makro-/mesoporösem Titan-Aluminium-Mischoxid als Träger für die Fischer-Tropsch-Synthese hergestellt (Fe-Tialox). Zunächst werden beide Katalysatoren und deren Träger charakterisiert.

## N<sub>2</sub>-Physisorption

Die N<sub>2</sub>-Physisorptionsisothermen von TAM-10\*, Ni-Tialox-4\* und Fe-Tialox sind in Abbildung 7.3 dargestellt. Die N<sub>2</sub>-Physisorptionsisothermen von TAM-10\* und Ni-Tialox-4\* sind in ihrem Verlauf identisch zu der von TAM-10 aus Kapitel 5.2. Bei den N<sub>2</sub>-Physisorptionsisothermen der synthetisierten Materialien handelt es sich nach IUPAC um Typ-IV-Isothermen mit einer H2-Hysterese, jedoch ist die Hysterese nicht so stark ausgeprägt wie bei TAM-10 (vgl. Abbildung 5.18). Speziell die H2-Hysterese deutet auf ein stark vernetztes Porensystem hin, sodass in diesem Kapitel der Adsorptionszweig zur Ermittlung der modalen Porendurchmesser verwendet werden musste. Die Hysterese der Isotherme von Fe-Tialox ist eher dem Typ H4 zuzuordnen, was auf ein Porensystem aus Mikro- und Mesoporen hindeutet.

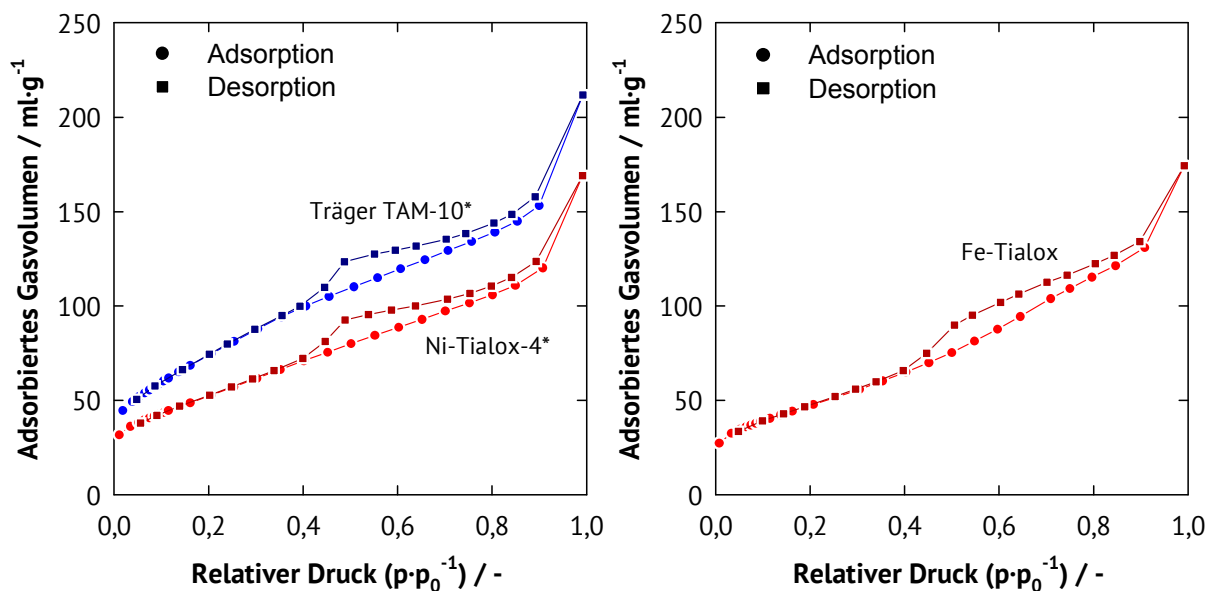


Abbildung 7.3: N<sub>2</sub>-Physisorptionsisothermen des Trägermaterials und der Katalysatoren.

Die Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorption sind in Tabelle 7.2 aufgelistet. Sowohl die spezifische Oberfläche und das spezifische Porenvolumen sind für das reine Trägermaterial am größten, der modale Porendurchmesser ist am kleinsten. Der eisenhaltige Katalysator besitzt gegenüber dem nickelhaltigen Katalysator eine kleinere spezifische Oberfläche, dafür aber ein größeres spezifisches Porenvolumen.



Tabelle 7.2: Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorption des hergestellten Trägermaterials und der Katalysatoren.

Material	Aktivkomp.	Metall- beladung  / Gew.-%	Spezifische Oberfläche  / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	Spezifisches Porenvolumen  / ml·g <sup>-1</sup>	Modaler Porendurch- messer  / nm
TAM-10*	-	-	235	0,24	1,9
Ni-Tialox-4*	Ni	5,0	170	0,19	2,0
Fe-Tialox	Fe	5,0	155	0,20	3,1

### Pulver-Röntgendiffraktometrie

Die Pulver-Röntgendiffraktogramme in Abbildung 7.4 zeigen das Trägermaterial und die Katalysatoren. Das Diffraktogramm von TAM-10\* ist offenbar amorph. Lediglich bei etwa 25° 2-Theta ist im Ansatz ein Reflex für die Anatas-Phase von Titandioxid zu erkennen. Die beiden Diffraktogramme der Katalysatoren zeigen ein ähnliches Verhalten, wobei die zusätzlich beobachteten Reflexe alle der Anatas-Phase von Titandioxid zuzuordnen sind. Reflexe für die Aktivkomponenten konnten nicht gefunden werden.

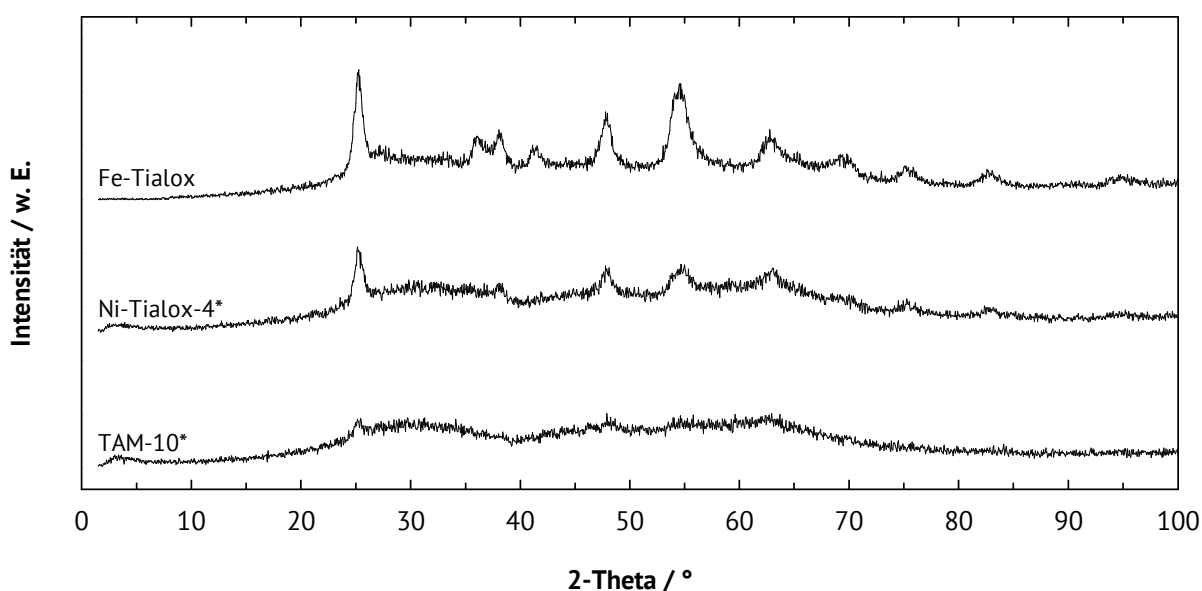


Abbildung 7.4: Pulver-Röntgendiffraktogramme des hergestellten Trägermaterials und der Katalysatoren.

### Temperaturprogrammierte Reduktion

Die Ergebnisse der temperaturprogrammierten Reduktion sind in Abbildung 7.5 dargestellt. Als Referenzen wurden zusätzlich noch reines Nickeloxid und reines Eisenoxid untersucht, welche aus den zur Imprägnierung eingesetzten Metallsalzen durch Kalzination hergestellt wurden. Die Kalzinierparameter wurden analog zu den Katalysatoren gewählt. Für das reine Nickeloxid wurden zwei Reduktionsmaxima bei 309 und 396 °C gefunden. Das Reduktionsmaximum von 556 °C bei Ni-Tialox-4 wurde ebenfalls bei Ni-Tialox-4\* gefunden. Das Reduktionsmaximum ist bei dem geträgerten Nickel somit zu höheren Temperaturen verschoben. Bei Fe-Tialox kann lediglich das erste Reduktionsmaximum von reinem Eisenoxid beobachtet werden. Es ist mit 440 °C um 80 °C im Vergleich zu dem reinen Eisenoxid zu höheren Temperaturen verschoben.

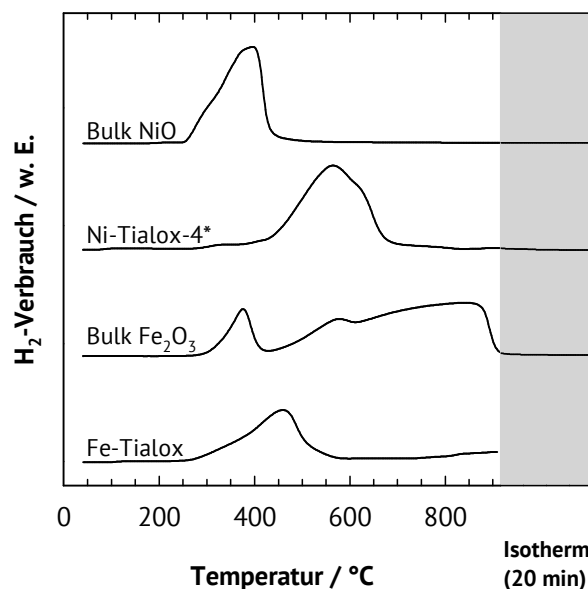


Abbildung 7.5: TPR-Profile der hergestellten Katalysatoren und der reinen Metalloxide als Referenz.

### Rasterelektronenmikroskopie

REM-Aufnahmen für TAM-10\* sind in Abbildung 7.6 dargestellt. Sie zeigen die aus Kapitel 5.2 bekannten Makroporen für die Titan-Aluminium-Mischoxide.

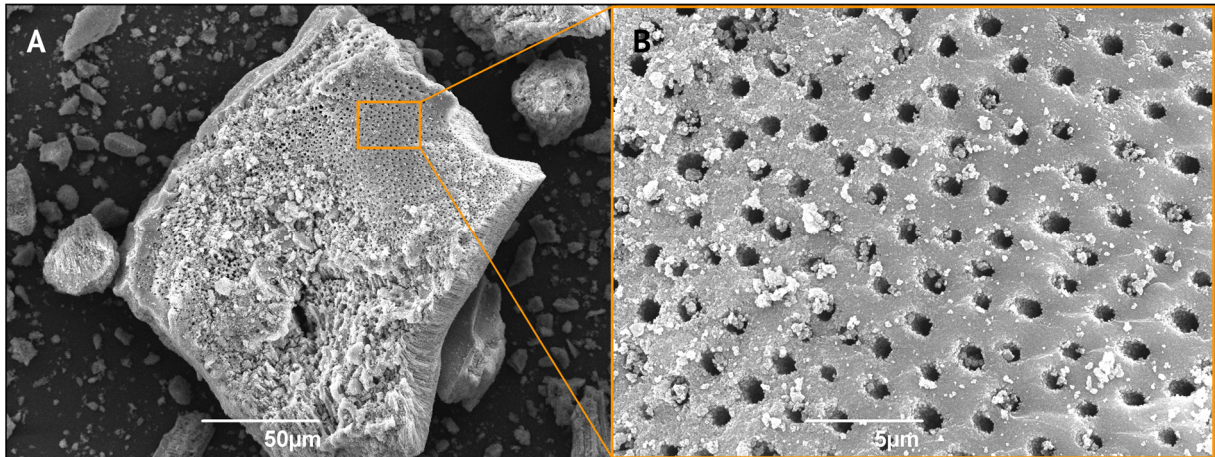


Abbildung 7.6: REM-Aufnahmen des Trägermaterials TAM-10\* mit 500-facher Vergrößerung (A) und 5000-facher Vergrößerung (B).

## 7.2 Katalytische Eigenschaften

Die katalytischen Eigenschaften von Ni-Tialox-4\* werden nochmals untersucht, da es sich bei dem Katalysator um eine neue Charge handelt. Außerdem soll anhand von Fe-Tialox der Einfluss des makro-/mesoporösen Titan-Aluminium-Mischoxids auf die Fischer-Tropsch-Synthese untersucht werden.

Zunächst wurden die Umsätze von Kohlendioxid über eine Laufzeit von 24 h bei konstanten Reaktionsbedingungen untersucht, um eine Aussage über die Stabilität des Katalysators treffen zu können. In Abbildung 7.7 sind die Ergebnisse der Laufzeituntersuchung dargestellt. Nach einer Einlaufphase von etwa 10 h hat die Katalyse an den untersuchten Materialien einen stationären Zustand erreicht. Auffällig ist die Induktionsphase bei Ni-Tialox-4\* während der ersten 5 h, diese ist für die Methanisierung und die Katalysatorart untypisch. Ebenfalls auffällig sind die niedrigen Umsätze von Kohlendioxid am Fischer-Tropsch-Katalysator Fe-Tialox. Die Umsatzänderung ist für beide Katalysatoren im untersuchten Zeitraum ab 10 h bis zum Ende gering und beträgt im Fall von Ni-Tialox-4\*  $-0,06 \text{ \% h}^{-1}$  und im Fall von Fe-Tialox  $0,06 \text{ \% h}^{-1}$ . Dies erlaubt weitere Untersuchungen wie die Variation der Reaktionstemperatur ohne einen Wechsel des Katalysators. Die Umsätze von Kohlendioxid und die Produktzusammensetzung sind in Tabelle 7.3 aufgelistet. Die Daten wurden nach ca. 22 h am jeweils letzten Messpunkt der Laufzeituntersuchungen entnommen. Die Umsätze von Kohlendioxid geben bereits einen ersten Eindruck der katalytischen Aktivität der untersuchten Materialien. Die Ergebnisse der Katalyse an Ni-Tialox-4\* entspricht denen der Katalyse an Ni-Tialox-4 aus Kapitel 5.2, somit konnte dieser Katalysator mit identischer Aktivität reproduziert werden.

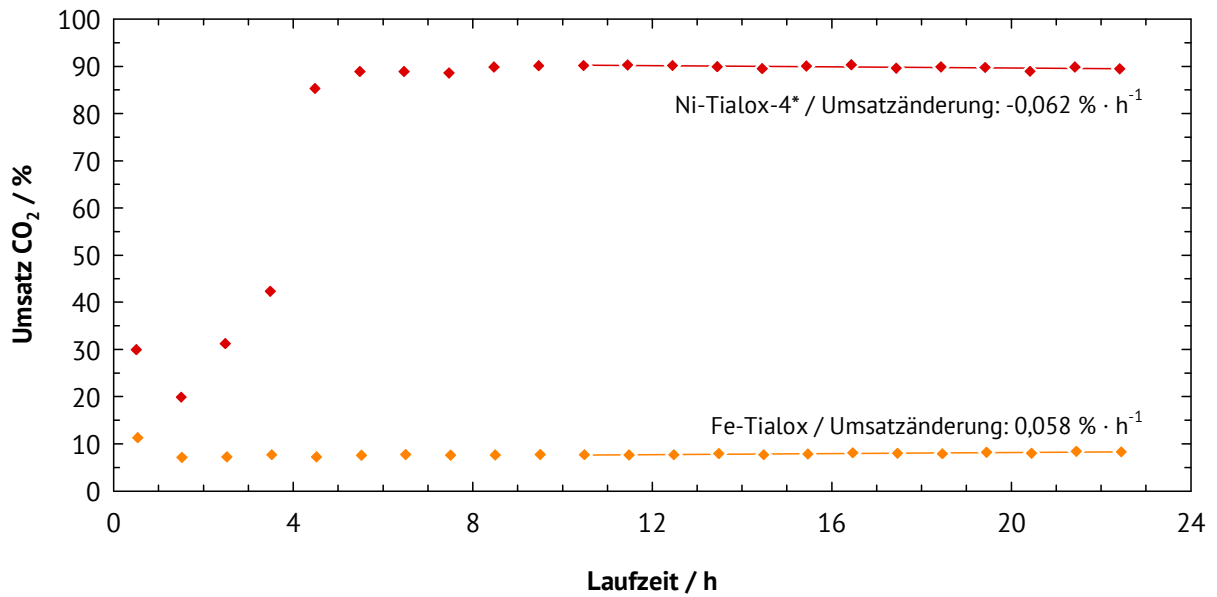


Abbildung 7.7: Laufzeitverhalten der Katalysatoren bei der Hydrierung von CO<sub>2</sub> unter konstanten Reaktionsbedingungen an Ni-Tialox-4\* und an Fe-Tialox. Reaktionsbedingungen:  $T_R = 350\text{ °C}$ ,  $p_R = 20\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,5\text{ g}$ ,  $W_{\text{Kat}}/F_{\text{CO}_2} = 37,4\text{ g} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 4 : 1$ .

Die verhältnismäßig schlechten katalytischen Eigenschaften von Fe-Tialox lassen sich mit den Erkenntnissen von *Suo et al.* erklären. Die Autoren haben unter anderem zwei Fischer-Tropsch-Katalysatoren auf der Basis von Eisen auf Titandioxid untersucht. Beide Katalysatoren unterscheiden sich sehr stark bezüglich des beobachteten Umsatzes an Kohlendioxid und der Selektivitäten. Der Grund hierfür haben die Autoren in den unterschiedlichen Kristallphasen des Titandioxids gefunden: Das Trägermaterial des Katalysators mit den schlechteren katalytischen Eigenschaften besitzt die Anatas-Phase, während das Trägermaterial des Katalysators mit den besseren katalytischen Eigenschaften aus der Rutil-Phase besteht [63]. Das Trägermaterial von Fe-Tialox zeigt nach Abbildung 7.4 Reflexe für die Anatas-Phase. Die katalytische Umwandlung von Kohlendioxid an Fe-Tialox läuft im Vergleich zu den Beobachtungen von *Suo et al.* mit ähnlich niedrigen Umsätzen und einer hohen Selektivität zu Kohlenmonoxid ab.

Tabelle 7.3: Umsätze und Ausbeuten am jeweils letzten Messpunkt der Laufzeitmessung.

Katalysator	$X_{\text{CO}_2}$ / %	$Y_{\text{CO}}$ / %	$Y_{\text{CH}_4}$ / %	$Y_{\text{CH}_3\text{OH}}$ / %	$Y_{\text{C}_2+}$ / %
Ni-Tialox-4*	89,6	0,6	89,0	0,0	0,0
Fe-Tialox	8,7	7,1	1,2	0,2	0,2

Ein detaillierterer Einblick in die katalytischen Eigenschaften der Materialien konnte durch die Variation der Reaktionstemperatur erhalten werden. In Abbildung 7.8 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt. Ni-Tialox-4\* zeigt im Vergleich zu Ni-Tialox-4 bei Temperaturen von 200 bis 300 °C etwas höhere Umsätze, im Schnitt rund 10 % mehr. Bei 400 °C wird der höchste Wert für den Umsatz erreicht. Danach sinkt der Umsatz der Kohlendioxid-Hydrierung aufgrund der thermodynamischen Limitierungen wieder leicht ab. Fe-Tialox weist stets sehr hohe Selektivitäten / Ausbeuten zu Kohlenmonoxid auf. Die Umsätze steigen erst ab einer Reaktionstemperatur von 350 °C signifikant an. Geringe Mengen an Methan, C<sub>2</sub>+-Kohlenwasserstoffe bis C<sub>5</sub> und Methanol konnten identifiziert werden. Somit eignet sich dieser Katalysator nicht für die in diesem Kapitel vorgesehene Fischer-Tropsch-Synthese zur Brennwertanpassung eines synthetischen Erdgases.

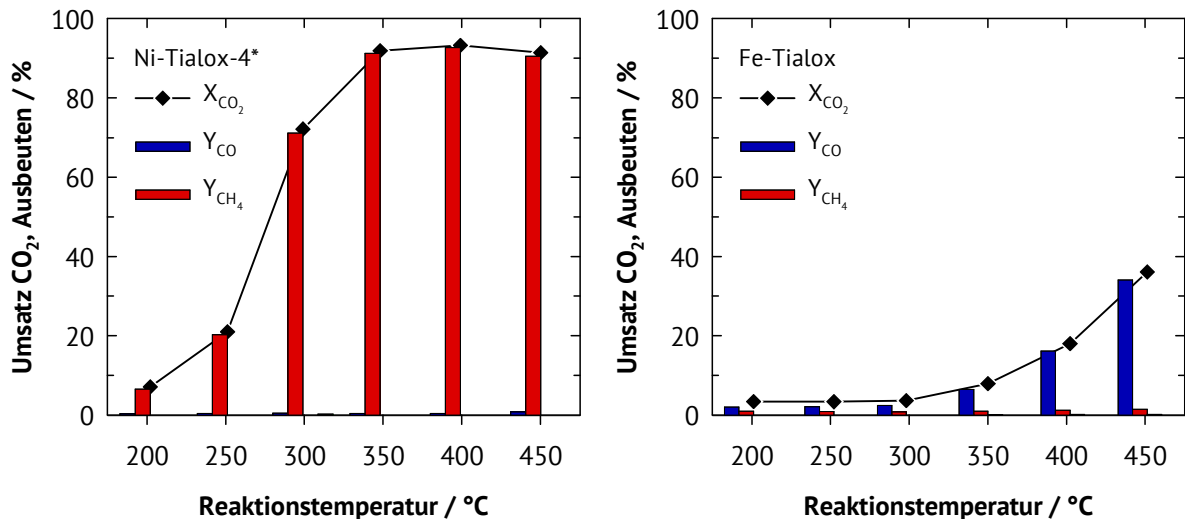


Abbildung 7.8: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Hydrierung von CO<sub>2</sub> an Ni-Tialox-4\* (links) und Fe-Tialox (rechts). Reaktionsbedingungen: p = 20 bar, m<sub>Kat</sub> = 0,5 g, W<sub>Kat</sub>/F<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 37,4 g·h·mol<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> = 4 : 1.

Aufgrund seiner hohen Aktivität für die Fischer-Tropsch-Reaktion wurde zunächst mit FT-Kat 8 aus Kapitel 6.3 zu gearbeitet. Die Methanisierung läuft stöchiometrisch mit einem Wasserstoff-zu-Kohlendioxid-Verhältnis von 4 ab, FT-Kat 8 wurde aber bislang nur mit einem Verhältnis von 3 als Katalysator untersucht. Aus diesem Grund wird im Folgenden die Fischer-Tropsch-Synthese an FT-Kat 8 mit einem Wasserstoff-zu-Kohlendioxid-Verhältnis von 4 in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur untersucht (vgl. Abbildung 7.9). Generell lässt sich feststellen, dass die Umsätze von Kohlendioxid bei einem Wasserstoff-zu-Kohlendioxid-Verhältnis von 4 höher liegen als bei einem Wasserstoff-zu-Kohlendioxid-Verhältnis von 3. Dies

geht hauptsächlich zugunsten einer höheren Ausbeute an  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffen. Während die Ausbeuten von Kohlenmonoxid annähernd unverändert bleiben, haben sich die Ausbeuten von Methan fast verdoppelt. Das Produktspektrum innerhalb der  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffe bleibt nahezu unverändert, lediglich der Anteil der  $C_{3+}$ -Kohlenwasserstoffe ist im Vergleich zur  $C_2$ -Fraktion bei 450 °C verringert.

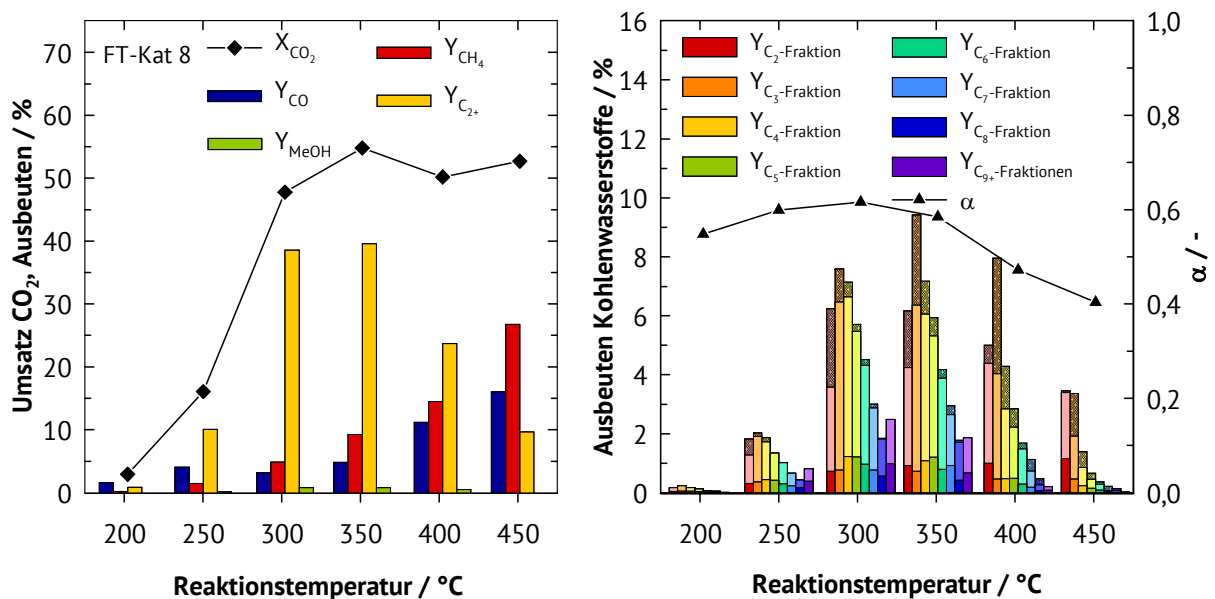


Abbildung 7.9: Einfluss der Reaktionstemperatur in der Fischer-Tropsch-Synthese mit  $CO_2$  an FT-Kat 8 (links: Umsätze und Ausbeuten, rechts: Ausbeuten der einzelnen  $C_{2+}$ -Fraktionen und Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$ ). Ergänzung zur Legende im Bild: hell = Olefine, dunkel = sauerstoffhaltige Verbindungen. Reaktionsbedingungen:  $p = 20$  bar,  $m_{Kat} = 0,5$  g,  $W_{Kat}/F_{CO_2} = 37,4$  g·h·mol<sup>-1</sup>,  $H_2 : CO_2 = 4 : 1$ .

### 7.3 Ergebnisse der katalytischen Versuche zur Brennwertanpassung von SNG

Für die katalytischen Versuche zur Anpassung der brenntechnischen Parameter eines SNG wurden im Reaktor ein Fischer-Tropsch-Katalysator und ein Methanisierungskatalysator eingesetzt. Beide Katalysatoren wurden durch eine Schicht aus inerter Quarzglaswolle getrennt. Die Anordnung der Katalysatoren im Reaktorrohr ist in Abbildung 7.10 dargestellt. Zusätzlich sind die möglichen Reaktionen an den Katalysatoren sowie die Reaktionsprodukte aufgelistet. Zunächst durchströmt das Eduktgas den Fischer-Tropsch-Katalysator, um einen Teilumsatz des Kohlendioxids zu  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffen zu erreichen. Anschließend soll das restliche Kohlendioxid am Methanisierungskatalysator zu Methan umgesetzt werden.

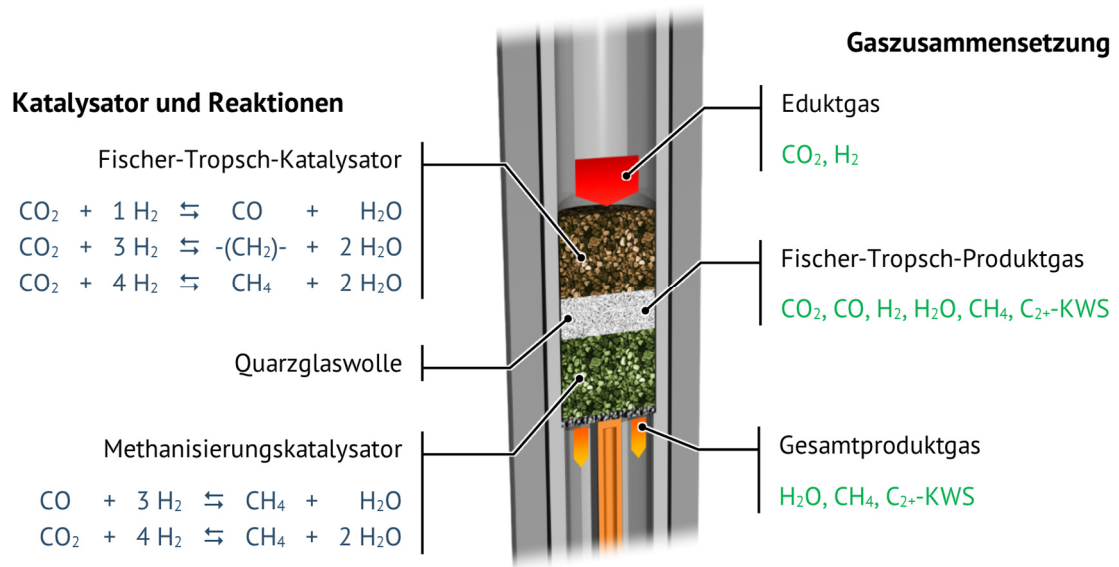


Abbildung 7.10: Anordnung der Katalysatorschüttungen im Reaktorrohr.

Die Ergebnisse zur Hydrierung von Kohlendioxid an FT-Kat 8 und Ni-Tialox-4\* im selben Reaktor sind in Abbildung 7.11 dargestellt. Die erzielten Umsätze sind im Vergleich zur Umsetzung von Kohlendioxid an Ni-Tialox-4\* etwas geringer. Erstaunlicherweise sind im Produktgas der Kombination aus dem hoch aktiven Fischer-Tropsch-Katalysator und dem Methanisierungskatalysator so gut wie keine  $\text{C}_{2+}$ -Kohlenwasserstoffe zu finden. Lediglich bei 300 °C ist eine Ausbeute von rund 4 % erkennbar. Diese besteht ausschließlich aus gesättigten  $\text{C}_{2-4}$ -Kohlenwasserstoffen. Das Hauptprodukt stellt Methan dar. Zum Vergleich wurde die Studie auf eine Kombination von FT-Kat 8 mit dem rhodiumhaltigen Katalysators Rh-Kat sowie eine Kombination von FT-Kat 8 mit dem cobalthaltigen Katalysators Co-Kat ausgeweitet. Die Ergebnisse der katalytischen Umsetzung an FT-Kat 8 mit Rh-Kat sind ebenfalls in Abbildung 7.11 zu finden. Hier ist das gleiche Resultat wie bei der Kombination von FT-Kat 8 mit Ni-Tialox-4\* zu beobachten, jedoch können keine  $\text{C}_{2+}$ -Kohlenwasserstoffe gefunden werden. Die Umsätze sind etwas geringer als bei der katalytischen Umsetzung an Rh-Kat (vgl. Abbildung 4.15, Kapitel 4.2).

Eine Besonderheit in den Resultaten konnte bei der katalytischen Umsetzung von Kohlendioxid an FT-Kat 8 mit Co-Kat beobachtet werden (vgl. Abbildung 7.12). Zunächst verhält sich die katalytische Umsetzung bis 350 °C wie am reinen Katalysator Co-Kat. Neben geringen Mengen an  $\text{C}_{2+}$ -Kohlenwasserstoffen und etwas Kohlenmonoxid stellt Methan das Hauptprodukt dar. Vom experimentellen Ablauf her wurden nach Erreichen der Reaktionstemperatur von 350 °C zunächst die Verweilzeiten schrittweise verringert, indem die Gasdurchflüsse erhöht

wurden. Diese Standardprozedur wird für jeden Katalysator durchgeführt, um den Einfluss der Verweilzeit zu untersuchen. Das Resultat ist ebenfalls in Abbildung 7.12 dargestellt.

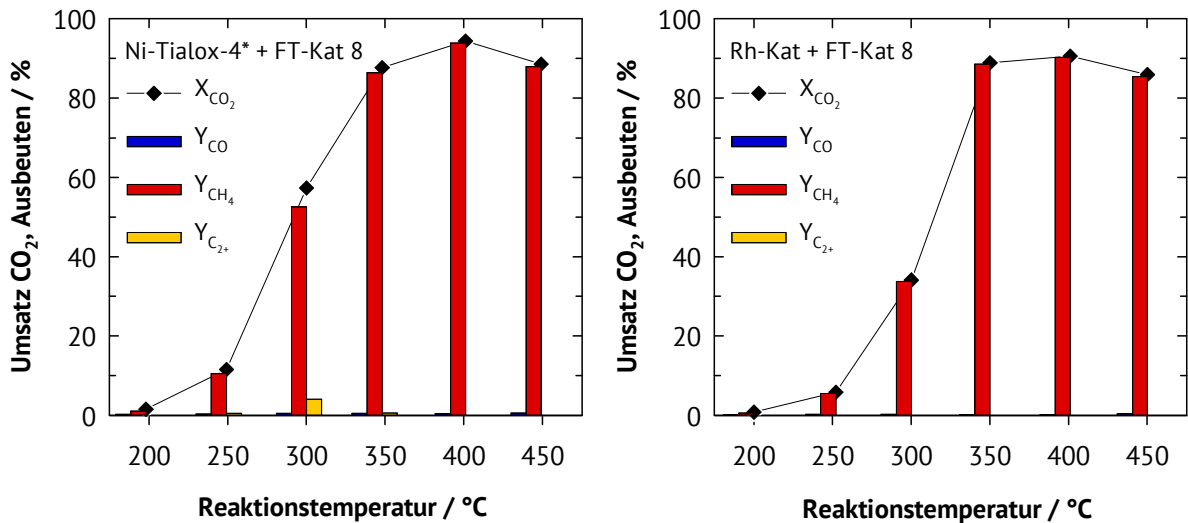


Abbildung 7.11: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die kombinierte Fischer-Tropsch-Synthese und Methanisierung an FT-Kat 8 + Ni-Tialox-4\* (links) und FT-Kat 8 + Rh-Kat (rechts). Reaktionsbedingungen:  $p = 20$  bar,  $m_{\text{Kat,Methanisierung}} = 0,5$  g,  $m_{\text{Kat,Fischer-Tropsch}} = 0,5$  g,  $W_{\text{Kat}}/F_{\text{CO}_2} = 74,7$  g·h·mol<sup>-1</sup>,  $\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 4 : 1$ .

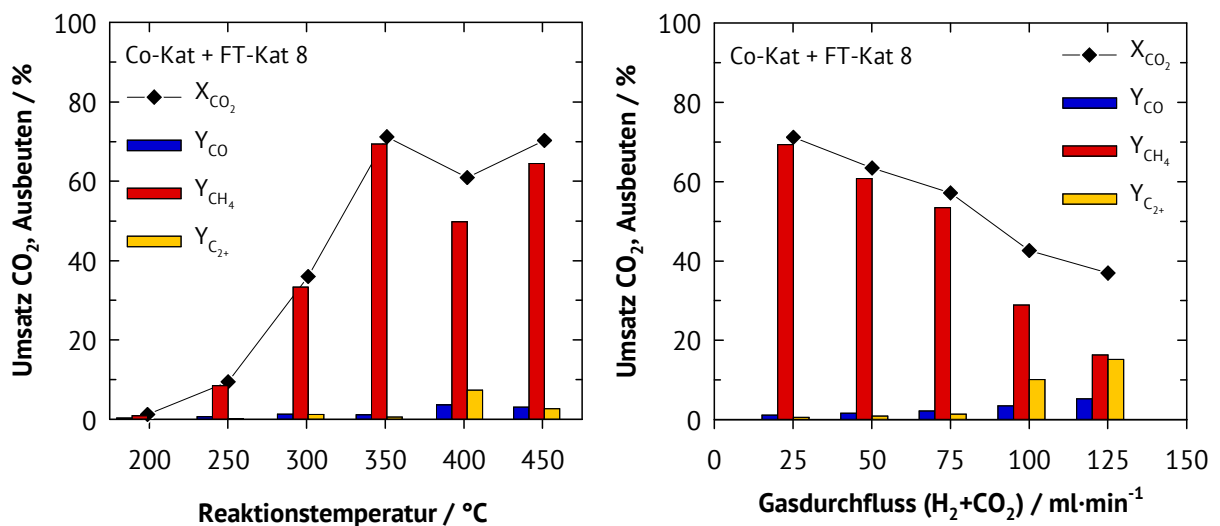


Abbildung 7.12: Einfluss der Reaktionstemperatur (links) und der Verweilzeit (rechts) auf die kombinierte Methanisierung und Fischer-Tropsch-Synthese an Co-Kat + FT-Kat 8. Reaktionsbedingungen:  $p = 20$  bar,  $m_{\text{Kat,Methanisierung}} = 0,5$  g,  $m_{\text{Kat,Fischer-Tropsch}} = 0,5$  g,  $\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 4 : 1$ ,  $W_{\text{Kat}}/F_{\text{CO}_2} = 74,7$  g·h·mol<sup>-1</sup> (links),  $T_R = 350$  °C (rechts).

Hierbei nehmen der Umsatz und die Ausbeuten wie zu erwarten mit steigendem Gasefluss ab. Bei einem Gasefluss von 100 ml·min<sup>-1</sup> fällt der Umsatz plötzlich leicht ab



und das Produktspektrum ändert sich. Es entstehen vermehrt Kohlenmonoxid und gesättigte  $C_{2-9}$ -Kohlenwasserstoffe. Nach der Rückkehr zum ursprünglichen Gasdurchfluss von  $25 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  und Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 400 bzw. 450 °C, konnte an den Umsatz bei 350 °C nicht mehr angeknüpft werden. Es ist ein deutlich herabgesetzter Umsatz und eine gesteigerte Kohlenmonoxid- sowie  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffausbeute zu beobachten. Dies könnte auf eine Desaktivierung des Katalysators Co-Kat durch Verkoken hindeuten, was durch die erhöhten Gasdurchflüsse zeitlich begünstigt wurde. FT-Kat 8 produziert, ohne Kombination mit einem anderen Katalysator,  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffe mit einer Ausbeute von 40 % (vgl. Abbildung 7.9). Nach wie vor ist nicht geklärt, weshalb diese große Mengen  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffe bei der katalytischen Umsetzung mit einem Methanisierungskatalysator nicht beobachtet werden können.

Durch die Untersuchungen in dieser Arbeit ist bekannt, dass der cobalthaltige Katalysator Co-Kat nicht der aktivste Katalysator für die Methanisierung von Kohlendioxid ist und schneller desaktiviert als die anderen Methanisierungskatalysatoren (vgl. Abbildung 4.7 und Abbildung 4.8, Kapitel 4.2). Um zu klären, ob der in Abbildung 7.12 beobachtete Effekt der möglichen Katalysatordesaktivierung auch beim Katalysatorsystem FT-Kat 8/Ni-Tialox-4\* auftritt, wurde eine Laufzeitmessung über einen längeren Zeitraum durchgeführt. Hierbei wurden die Gasdurchflüsse schrittweise erhöht. Das Ergebnis der Laufzeitmessung ist in Abbildung 7.13 dargestellt. Nach einer Laufzeit von 30 h, kurz nach dem Erhöhen der Gesamtdurchflüsse von

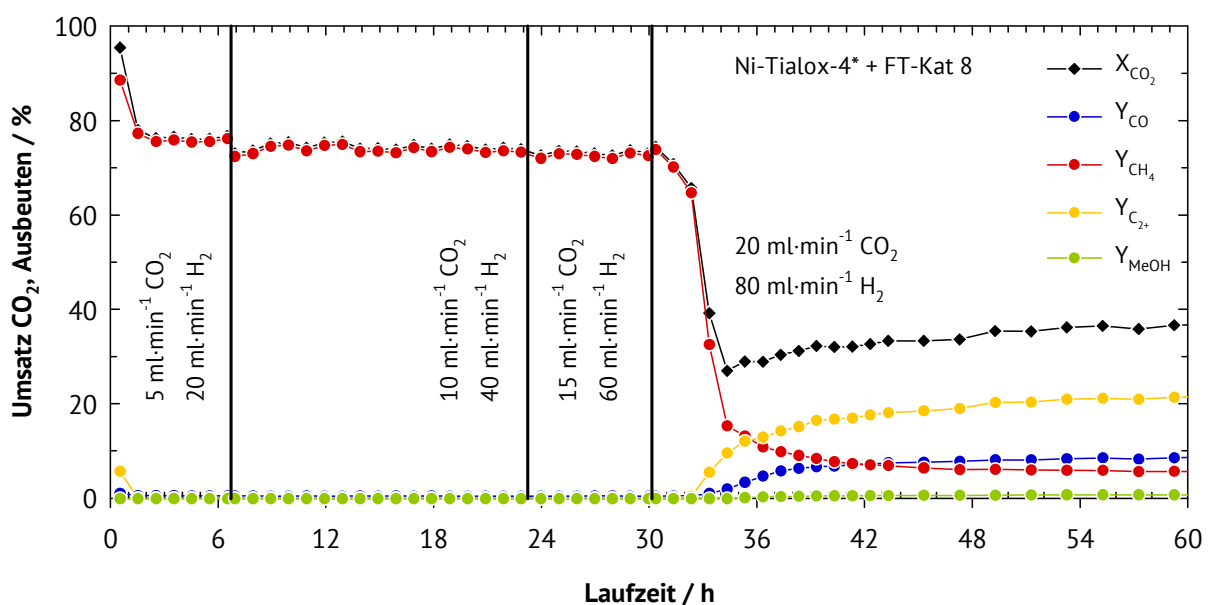


Abbildung 7.13: Laufzeitabhängige  $\text{CO}_2$ -Hydrierung mit schrittweiser Erhöhung der Gasdurchflüsse:  $T_R = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_R = 20 \text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat, Methanisierung}} = 0,5 \text{ g}$ ,  $m_{\text{Kat, Fischer-Tropsch}} = 0,5 \text{ g}$ ,  $\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 4 : 1$ .

75 ml·min<sup>-1</sup> auf 100 ml·min<sup>-1</sup>, ändert sich die Produktgaszusammensetzung signifikant. Der nickelhaltige Katalysator verliert seine Aktivität vollständig und das Produktbild ändert sich von nahezu reinem Methan auf die Produkte der Fischer-Tropsch-Synthese. Gleichzeitig sinkt der Umsatz von knapp über 70 % auf etwa 35 % ab.

Nach der laufzeitabhängigen Hydrierung von Kohlendioxid wurde von dem Methanisierungskatalysator Ni-Tialox-4\* eine thermogravimetrische Analyse durchgeführt, um Aufschluss über den Verbleib der Kohlenwasserstoffe innerhalb der ersten 30 h und eine mögliche Verkokung des Katalysators während der Reaktion zu erhalten. Zum Vergleich wurde eine thermogravimetrische Analyse an dem Methanisierungskatalysator Ni-Tialox-4\* aus Kapitel 7.2, nach einem katalytischen Experiment ohne kombinierte Brennwertanpassung, durchgeführt. Die Resultate beider thermogravimetrischen Analysen sind in Abbildung 7.14 dargestellt. Für Ni-Tialox-4\*, der ausschließlich für die Methanisierung eingesetzt wurde, ist eine schwach endotherme Massenabnahme bis 200 °C zu erkennen. Diese wird hervorgerufen durch adsorbiertes Wasser, welches beim Erhitzen freigesetzt wird. Eine exotherme Massenzunahme von ca. 0,5 Gew.-% im Bereich von 200 bis 400 °C kann einer unvollständigen Oxidation von metallischem Nickel zugeordnet werden. Die thermogravimetrische Analyse an Ni-Tialox-4\* aus dem katalytischen Experiment mit FT-Kat 8 zeigt zu Beginn ebenfalls eine schwach endotherme Massenabnahme durch Desorption von Wasser. Eine exotherme Massenzunahme konnte nicht

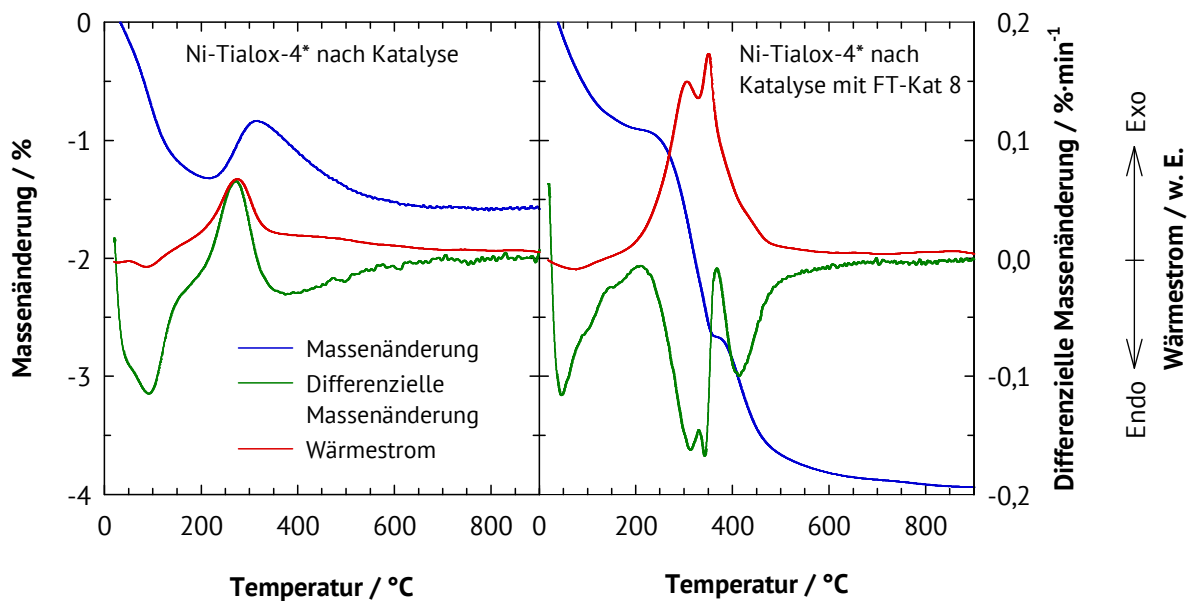


Abbildung 7.14: Thermogravimetrische Analysen von Ni-Tialox-4\* nach der Methanisierung von Kohlendioxid (links) und nach der kombinierten Methanisierung mit Fischer-Tropsch-Synthese (rechts).

beobachtet werden, jedoch zwei stark exotherme Massenabnahmen zwischen 200 und 350 °C sowie zwischen 350 und 500 °C. Diese können dem Abbrennen von zwei verschiedenen Koksspezies zugeordnet werden. Der Massenverlust durch das Abbrennen von Koks beträgt ca. 3 Gew.-%. Eine selektive Ablagerung von Koks an den katalytisch aktiven Zentren könnte die Desaktivierung des nickelhaltigen Methanisierungskatalysators nach 30 h Laufzeit in Abbildung 7.13 erklären.

Die Verkokung des Katalysators kann jedoch nicht ausreichend die fehlenden  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffe von FT-Kat 8 im Produktgas erklären. Ausgehend von einer Ausbeute an  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffen von 40 % und den unterschiedlichen Stoffmengenströmen von Kohlendioxid während der Laufzeitmessung bis 30 h ergibt sich rein rechnerisch eine Kohlenstoffmasse von 13,3 g, gebunden in den entstandenen  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffen. Dies entspricht knapp der 900-fachen Menge der gefundenen Koksmasse am Katalysator. Vergleicht man die korrigierten Gesamtflächen des FID-Detektors für die Methanisierung alleine und die kombinierte Fischer-Tropsch-Synthese mit Methanisierung bei gleichen Umsätzen, sind keine signifikanten Abweichungen zu erkennen. Eine logische Schlussfolgerung wäre in diesem Fall, dass die entstandenen  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffe an den Methanisierungskatalysatoren über Hydrogenolyse als Folgereaktion zu Methan umgewandelt werden. Hydrogenolyse beschreibt das Aufspalten von C-C-Bindungen und die Bildung von C-H-Bindungen im Beisein von Wasserstoff. In diesem Zusammenhang werden die in diesem Kapitel verwendeten Methanisierungsmetalle Cobalt, Nickel und Rhodium in der Fachliteratur als hochaktive Katalysatoren für die Hydrogenolyse beschrieben [113]. Vor diesem Hintergrund können die Resultate aus Abbildung 7.13 zusammenfassend wie folgt zusammengefasst werden: Zu Beginn werden die entstandenen  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffe über Hydrogenolyse am nickelhaltigen Katalysator zu Methan umgesetzt. Zeitgleich findet die Methanisierung des entstandenen Kohlenmonoxids und ein Teil des restlichen Kohlendioxids statt. Mit der Laufzeit desaktiviert der Nickelkatalysator fortschreitend. Nach einer Laufzeit von 30 h verliert der Nickelkatalysator durch Verkokung der aktiven Zentren innerhalb eines Zeitraums von 6 h seine Aktivität. Da die Hydrogenolyse vermutlich an der gleichen Art von katalytischen Zentren wie die Methanisierung stattfindet, wird auch aus dem Kohlenmonoxid und Kohlendioxid kein Methan mehr gebildet. Das nun auftretende Produktspektrum wird ausschließlich durch die katalytische Umwandlung am Fischer-Tropsch-Katalysator bestimmt. Die Brennwertanpassung eines synthetischen Erdgases ist wie beschrieben notwendig, um die geforderten Spezifikationen zum Einspeisen in

das Erdgasnetz zu erreichen. Aus ökonomischen Gründen ist eine Brennwertanpassung im Reaktor vor der eigentlichen Methanisierung vorzuziehen. Einzelne betrachtet weisen die untersuchten Katalysatoren eine gute Aktivität für die Bildung der Produkte auf. Es ist mit den hier untersuchten Katalysatoren jedoch nicht gelungen, ein spezifikationsgerechtes synthetisches Erdgas herzustellen. Bei der Kombination der Katalysatoren wie in einem Festbett-Hordenreaktor wird lediglich Methan gebildet. Dies liegt daran, dass die untersuchten Methanisierungskatalysatoren die hergestellten Kohlenwasserstoffe mit zusätzlichem Wasserstoff in Methan umwandeln. Um das vorgestellte Konzept zur Produktion eines SNGs dennoch realisieren zu können, müssen Katalysatoren für die Methanisierungsreaktion gefunden werden, die keine katalytische Aktivität für die Hydrogenolyse aufweisen.

## 8. Zusammenfassung

Der Anteil an regenerativen Energien am Strommarkt in Deutschland steigt kontinuierlich. Dies führt bereits heute zu Problemen bei der Energiespeicherung, da die Stromproduktion aus regenerativen Energien stark von Wind und Wetter abhängt. Hierbei sind die derzeitigen Energiespeicher wie Schwungräder, Batterien oder Pumpspeicherkraftwerke in ihrer Kapazität stark begrenzt. Eine mögliche Lösung für die Problematik der Energiespeicherung bietet das Power-to-Gas-Verfahren, indem die elektrische Energie in chemische Energie (z. B. synthetisches Erdgas) umgewandelt und im Erdgasnetz gespeichert wird. Darüber hinaus kann durch die Umwandlung von Kohlendioxid als  $C_1$ -Baustein in funktionalisierte Grundchemikalien die Abhängigkeit von Rohöl vermindert werden. Hierfür sind Katalysatoren notwendig, die eine wirtschaftliche Hydrierung von Kohlendioxid zu Wertprodukten ermöglichen. Die Schwierigkeit liegt in der Überwindung der hohen Aktivierungsenergie von Kohlendioxid, wodurch es sehr reaktionsträge ist. In der Literatur wurden bereits einige Katalysatorsysteme untersucht; nur wenige beschäftigen sich mit kinetischen Untersuchungen. Ein Problem der zahlreichen Publikationen ist die häufig fehlende Vergleichbarkeit. Dies liegt im Wesentlichen an der Vielzahl der variablen Reaktionsbedingungen, wie Reaktionstemperatur, Reaktionsdruck, Verweilzeit sowie dem Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlendioxid. Außerdem wird in kinetischen Studien oft für ein vorliegendes Katalysatorsystem eine individuelle Berechnungsmethode zur Ermittlung der kinetischen Daten verwendet, die sich nicht auf andere Katalysatorsysteme oder Aktivkomponenten anwenden lässt.

Die zuvor genannten Probleme waren eine wesentliche Motivation, verschiedene Aktivkomponenten unter gleichen Reaktionsbedingungen zu untersuchen. Die hierbei gewonnenen Informationen sind in die nachfolgenden Studien zur Modifikation des Trägermaterials und der Aktivkomponenten eingeflossen. Zum Schluss wurde versucht, ein synthetisches Erdgas mittels Brennwertanpassung herzustellen. Hierfür wurde ein Fischer-Tropsch-Katalysator mit Methanisierungskatalysatoren kombiniert. Die hergestellten Katalysatoren wurden jeweils mithilfe von  $N_2$ -Physisorption, Pulver-Röntgendiffraktometrie, thermogravimetrischer Analyse, Rasterelektronenmikroskopie, temperaturprogrammierter Reduktion sowie durch  $H_2$ -Chemisorption charakterisiert. Die katalytischen Eigenschaften der hergestellten Katalysatoren wurden in einer Hochdruck-Strömungsapparatur erprobt. Im Fokus der Untersuchungen standen die Stabilität der Katalysatoren sowie der Einfluss der Reaktionstemperatur und der modifizierten Verweilzeit

auf Umsatz und Produktausbeuten.

Zu Beginn wurden zehn verschiedene Aktivkomponenten jeweils auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid als Träger (Puralox SCFa-230) untersucht. Dabei waren der Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Umsatz von Kohlendioxid und die Zusammensetzung des Produktgases als auch die kinetischen Parameter von besonderem Interesse. Die Ergebnisse zeigten einen deutlichen Einfluss der Aktivkomponente auf das Produktspektrum der katalytischen Hydrierung von Kohlendioxid. Hierbei traten insbesondere die Metalle Kupfer, Nickel, Rhodium und Eisen hervor. Ersteres zeigte eine hohe Selektivität zu Kohlenmonoxid. Nickel und Rhodium produzierten Methan mit sehr hohen Selektivitäten und hohen Umsätzen, die nahe am thermodynamischen Gleichgewicht liegen. Die Vorteile von Eisen als Aktivkomponente liegen in der Produktion von signifikanten Mengen an  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffen. Alle anderen Aktivkomponenten zeigten eine gemischte Produktzusammensetzung (d. h. bestehend aus Kohlenmonoxid, Methan,  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffen). Anhand von kinetischen Untersuchungen konnten die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit in Form einer scheinbaren Aktivierungsenergie sowie die Abhängigkeit vom Partialdruck an Kohlendioxid ermittelt werden. Für beide Parameter werden möglichst kleine Werte angestrebt. Dies bedeutet, dass bereits bei kleineren Partialdrücken und niedrigeren Reaktionstemperaturen signifikante Umsätze von Kohlendioxid zu beobachten sein sollten. Die Partialdruckabhängigkeit der Reaktionskinetik nimmt in folgender Reihenfolge der Aktivkomponenten zu: Ni, Rh < Ru < Co < Pt < Cu, Pd, <Re << Fe<sub>300-375°C</sub>. Die kinetischen Untersuchungen zeigten hierbei für die Methanisierungskatalysatoren die niedrigste Partialdruckabhängigkeit der Reaktionskinetik, gefolgt von den Katalysatoren für die umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion. Die größte Kohlendioxid-Partialdruckabhängigkeit der Reaktionskinetik konnte an den Katalysatoren mit gemischter Produktzusammensetzung und am eisenhaltigen Fischer-Tropsch-Katalysator beobachtet werden. Die Reihenfolge der Temperaturabhängigkeit der Reaktionskinetik an den Aktivkomponenten lautet wie folgt: Pd < Cu < Ru < Pt, Co < Ni < Fe<sub>300-375°C</sub> < Rh, Re. Um auch die wirtschaftlichen Aspekte bei der Auswahl der Aktivkomponenten zu berücksichtigen, wurden die Marktpreise für die untersuchten Metalle verglichen. Die Preise für die Metalle wurden für eine Tonne Katalysator mit entsprechender Beladung berechnet. Anhand der Preise für die Aktivkomponenten und unter Einbeziehung der Ergebnisse der katalytischen Untersuchungen ist Nickel der Favorit für einen Methanisierungskatalysator und Eisen bevorzugt als Fischer-Tropsch-Katalysator.

Aufgrund der hohen Aktivität von Nickel wurde diese Aktivkomponente ausgewählt, um mit unterschiedlichen Trägermaterialien auf der Basis von Titandioxid das katalytische Potenzial zu evaluieren. Als Trägermaterialien wurden Lithiumtitanat, makro-/mesoporöse Titan-Aluminium-Mischoxide und mit Titandioxid beschichtetes Puralox SCFa-230 eingesetzt. Hierbei konnten an den makro-/mesoporösen Titan-Aluminium-Mischoxiden der unterschiedliche Einfluss von Titan und Aluminium auf die Eigenschaften des resultierenden Mischoxids beobachtet werden. Es zeigte sich, dass die strukturelle Stabilität und höhere spezifische Oberfläche von Aluminiumoxid sowie die höhere katalytische Aktivität durch Titandioxid im Mischoxid von Bedeutung sind. Zugleich bieten die Makro- und Mesoporen in den Mischoxiden einen verbesserten Stofftransport. Es konnte gezeigt werden, dass der titanhaltige Träger eine sehr geringe spezifische Oberfläche im Vergleich zum aluminiumhaltigen Träger aufweist. Bei den Mischoxiden beginnt ab einem Titangehalt von 50 mol-% die spezifische Oberfläche mit steigendem Titananteil stetig zu sinken. Anhand der temperaturprogrammierten Reduktion konnte eine zunehmende Reduzierbarkeit des Nickels mit steigendem Titangehalt im Trägermaterial beobachtet werden. Generell wurde an nickelhaltigen Katalysatoren Kohlendioxid mit sehr hohen Selektivitäten zu Methan umgewandelt. Im direkten Vergleich sind die Umsätze am Katalysator mit reinem Titandioxid deutlich höher als an dem Katalysator mit reinem  $\gamma$ -Aluminiumoxid als Träger. Dies zeigt die höhere katalytische Aktivität mit Titanoxid als Trägermaterial. Die niedrigsten Umsätze wurden am nickelbeladenen Mischoxid mit einem Titangehalt von 50 mol-% beobachtet, was wahrscheinlich mit der amorphen Struktur dieses Trägermaterials zusammenhängt. Die größte Aktivität für die Methanisierung von Kohlendioxid konnte an dem Mischoxid mit einem Titangehalt von 80 mol-% im Trägermaterial beobachtet werden. Anscheinend liegt hier ein Optimum zwischen der strukturellen Stabilität von Aluminium und der katalytischen Aktivität durch Titan im Mischoxid vor. Die spezifische Oberfläche des Titan-Aluminium-Mischoxids mit 80 mol-% Titan liegt mit  $115 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  verglichen mit dem reinen Titanoxid mit  $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  deutlich höher. Diese ist jedoch geringer als die spezifische Oberfläche des  $\gamma$ -Aluminiumoxids mit  $225 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Die Modifizierung der Aktivkomponente wurde mit drei verschiedenen Klassen von Katalysatoren untersucht. Es wurden Mischungen zwischen Nickel und Rhodium, den beiden aktivsten Metallen aus Kapitel 4, sowie Mischungen aus Palladium, Nickel und Magnesium für die Methanisierung von Kohlendioxid untersucht. Für die Fischer-Tropsch-Synthese wurden eisenhaltige Katalysatoren modifiziert. Bei den Untersuchungen von Nickel und Rhodium sowie

Palladium, Nickel und Magnesium als Aktivkomponente auf Puralox SCFa-230 wurde gefunden, dass bei Verwendung von Nickel als reiner Aktivkomponente die besten katalytischen Ergebnisse erzielt wurden. An allen untersuchten Katalysatoren wurde bei der katalytischen Umwandlung von Kohlendioxid eine hohe Selektivität zu Methan beobachtet. Hinweise auf eine positive Wirkung der Mischung der Aktivkomponenten konnten nicht gefunden werden. Mittels temperaturprogrammierter Reduktion wurde gefunden, dass – anders als zunächst vermutet – Nickel und Rhodium als voneinander isolierte Spezies vorliegen und nicht etwa als Legierung.

Aufbauend auf der Arbeit von Park und McFarland [38] wurden die Metalle Palladium, Nickel und Magnesium für die Methanisierung von Kohlendioxid kombiniert. Die Katalysatoren wurden schrittweise synthetisiert und ihre katalytische Aktivität untersucht. Bei allen Katalysatoren ist die katalytische Aktivität deutlich geringer als bei dem Katalysator mit reinem Nickel auf Puralox SCFa-230. Die katalytische Aktivität der Hochtemperatur-reduzierten Katalysatoren liegt noch einmal deutlich unter der katalytischen Aktivität der kalzinierten und danach reduzierten Katalysatoren. Dies liegt wahrscheinlich in einer geringeren Dispersion der Aktivkomponente begründet. Ursachen für eine geringe Dispersion können sein: (i) die direkte Reduktion der imprägnierten Metallkomponente ohne Kalzination als Zwischenschritt oder (ii) eine Begünstigung der Metallsinterung durch die Hochtemperatur-Reduktion. Basierend auf den erzielten Ergebnissen stellt die Verwendung von Nickel auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid als Träger ein Optimum hinsichtlich Aktivität, Selektivität, Stabilität und Preis dar.

Bei der Modifizierung der Fischer-Tropsch-Katalysatoren wurden verschiedene Promotoren zusammen mit Eisen auf Puralox SCFa-230 aufgebracht. Als Promotoren für Eisen wurden Zink oder Mangan eingesetzt und mit einem promotorfreien Eisenkatalysator verglichen. Hierzu wurden zum einen die Metalle in Form der entsprechenden Nitratsalze auf das  $\gamma$ -Aluminiumoxid imprägniert. Zum anderen wurden eisen- und eisen-/promotorhaltige Nanopartikel zur Imprägnierung verwendet. Alle Katalysatoren lieferten bei der Hydrierung von Kohlendioxid ein Produktgemisch bestehend aus Kohlenmonoxid, Methan und  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffen. Die Ausbeuten an  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffen sind bei 400 °C am größten, wobei mit steigender Temperatur eine Abnahme der Kettenlänge beobachtet werden kann. Die Unterschiede der Metallsalz-imprägnierten Katalysatoren im Vergleich zu den Nanopartikel-imprägnierten Katalysatoren sind relativ gering. Die Nanopartikel-imprägnierten Katalysatoren bilden geringfügig kleinere Mengen an Kohlenmonoxid zugunsten von Methan. Beim Vergleich der



Promotoren hat sich eine Dotierung mit Mangan gegenüber den zinkhaltigen- sowie den promotorfreien eisenhaltigen Katalysatoren als vorteilhaft herausgestellt. Die manganhaltigen Katalysatoren produzieren den größten Anteil an Olefinen in den einzelnen Fraktionen. Außerdem liegt die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  bei niedrigeren Temperaturen höher als bei den anderen Katalysatoren.

In weiteren Untersuchungen wurden ungeträgerte Fischer-Tropsch-Katalysatoren betrachtet. Hierfür wurden zwei Fällungskatalysatoren hergestellt. Es wurde ein Katalysator, der ausschließlich aus Eisenoxid besteht, als Referenz untersucht sowie ein eisenhaltiger Katalysator mit den Promotoren Aluminium, Mangan und Kalium. Am reinen Eisenoxid konnte eine etwas höhere Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  sowie ein höheres Verhältnis von Olefinen zu Paraffinen im Vergleich zu den geträgerten Katalysatoren beobachtet werden. Mit dem Fällungskatalysator, der promotiert war, wurden die besten Ergebnisse erzielt: Die Umsätze von Kohlendioxid, die Ausbeuten an  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffen sowie die Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten  $\alpha$  und die Verhältnisse der Summe von Olefinen / sauerstoffhaltigen Verbindungen zu den Paraffinen sind bei allen Reaktionstemperaturen am größten. Die Ergebnisse zeigen, dass Vollkatalysatoren für die Fischer-Tropsch-Synthese besser geeignet sind als Trägerkatalysatoren.

Um den eingangs erläuterten Kapazitätsengpass bei der Speicherung von regenerativen Energien entgegen zu treten, stellt das Power-to-Gas-Verfahren einen interessanten Lösungsansatz dar. In diesem Zusammenhang wurde eine Modifizierung des Power-to-Gas-Verfahrens näher untersucht. Es wurde anhand von Modellrechnungen gezeigt, weshalb eine Brennwertanpassung mit kombinierter Fischer-Tropsch-Synthese notwendig erscheint. Die Katalysatoren wurden anhand der zuvor erlangten Erkenntnisse ausgewählt. Als Methanisierungskatalysatoren wurde jeweils ein cobalt-, nickel- oder rhodiumhaltiger Katalysator mit dem promotorhaltigen Fällungskatalysator für die Fischer-Tropsch-Synthese kombiniert. Die Kombination eines Methanisierungskatalysators mit dem Fischer-Tropsch-Katalysator führte jedoch nicht wie erwartet zu einem Produktgas mit einem hohen Anteil von Methan sowie zusätzlich  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffen. Stattdessen wurde fast ausschließlich Methan gebildet. Die Variation der Verweilzeit am cobalthaltigen Katalysatorsystem und eine längere Laufzeituntersuchung am nickelhaltigen Katalysatorsystem zeigten zudem das Auftreten einer Desaktivierung des Methanisierungskatalysators. Nach dessen vollständiger Desaktivierung wurde die Produkt-

zusammensetzung ausschließlich durch den Fischer-Tropsch-Katalysator bestimmt. Diese Beobachtungen können folgendermaßen erklärt werden: Zu Beginn der Katalysatorlaufzeit werden die entstandenen  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffe mittels Hydrogenolyse am Methanisierungskatalysator zu Methan umgewandelt. Das bei der Fischer-Tropsch-Synthese gebildete Kohlenmonoxid und ein Teil des restlichen Kohlendioxids werden ebenfalls zu Methan umgesetzt. Mit fortschreitender Verweilzeit desaktiviert der Methanisierungskatalysator durch Verkoken. Die Hydrogenolyse, welche vermutlich ebenfalls an den für die Methanisierung aktiven Zentren stattfindet, kommt vollständig zum Erliegen. Die Produktzusammensetzung wird nun vollständig durch die Katalyse am Fischer-Tropsch-Katalysator dominiert. Vor diesem Hintergrund erscheint die Suche nach Methanisierungskatalysatoren, die keine Hydrogenolyse von  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffen bewirken, als lohnenswert.

## 9. Literaturverzeichnis

- [1] G.A. Florides, P. Christodoulides, *Environ. Int.*, 35 (2009) 390–401.
- [2] Vereinte Nationen: "KYOTO PROTOCOL TO THE UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE", Kyoto (1998).
- [3] D. Eller: "Integration erneuerbarer Energien mit Power-to-Heat in Deutschland", Springer Fachmedien, Wiesbaden (2015) 19-23.
- [4] M. Specht, J. Brellocks, V. Frick, B. Stürmer, U. Zuberbühler, M. Sterner, G. Waldstein, *Erdöl Erdgas Kohle*, 126 (2010) 342–345.
- [5] I. Wender, *Fuel Process. Technol.*, 48 (1996) 189–297.
- [6] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2011) 3703–3727.
- [7] Europäische Umweltagentur: "Greenhouse gas emission trends and projections in Europe 2012", Kopenhagen (2012).
- [8] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi), Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU): "Erster Monitoring-Bericht „Energie der Zukunft“", Berlin (2012).
- [9] <http://www.eex-transparency.com/startseite/strom/deutschland/produktion/nutzung/tatsaechliche-produktion-wind> (Stand: 24.10.2013), European Energy Exchange AG.
- [10] <http://www.eex-transparency.com/startseite/strom/deutschland/produktion/nutzung/tatsaechliche-produktion-solar> (Stand: 24.10.2013), European Energy Exchange AG.
- [11] M. Kühn, N. Nakaten, M. Streibel, T. Kempka, *Erdöl Erdgas Kohle*, 129 (2013) 348–352.
- [12] M. Sterner: "Bioenergy and Renewable Power Methane in Integrated 100% Renewable Energy Systems. Limiting Global Warming by Transforming Energy Systems", Kassel University Press GmbH, Kassel (2009) 106.
- [13] Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.: "Technische Regel – Arbeitsblatt DVGW G 260 (A) März 2013" (2013).
- [14] J. Lajos, "Praxis der Gasanwendungstechnik in Haushalt und Gewerbe", Vulkan-Verlag GmbH, Essen (2002) 15.
- [15] H. Schaefer: "VDI-Lexikon Energietechnik", 1. Aufl., VDI-Verlag, Düsseldorf (1994) 396.
- [16] Karl-Heinrich Grote, J. Feldhusen: "Dubbel: Taschenbuch Für Den Maschinenbau", 24. Aufl., Springer Verlag, Berlin Heidelberg (2014) 52.

- [17] F. Stone, D. Waller, *Top. Catal.*, 22 (2003) 305–318.
- [18] C. Chen, W. Cheng, S. Lin, *Appl. Catal. A*, 238 (2003) 55–67.
- [19] C. Chen, *Appl. Catal. A*, 257 (2004) 97–106.
- [20] Ginés M J L, A.J. Marchi, C.R. Apesteguía, *Appl. Catal. A*, 154 (1997) 155–171.
- [21] S.-I. Fujita, M. Usui, N. Takezawa, *J. Catal.*, 134 (1992) 220–225.
- [22] K.-H. Ernst, C.T. Campbell, G. Moretti, *J. Catal.*, 134 (1992) 66–74.
- [23] C. Chen, W. Cheng, S. Lin, *Catal. Letters*, 68 (2000) 45–48.
- [24] C. Chen, W. Cheng, *Catal. Letters*, 83 (2002) 121–126
- [25] K.K. Bando, N. Ichikuni, K. Soga, K. Kunimori, H. Arakawa, K. Asakura, *J. Catal.*, 194 (2000) 91–104.
- [26] H. Kusama, K.K. Bando, K. Okabe, H. Arakawa, *Appl. Catal. A*, 205 (2001) 285–294.
- [27] D. Ferri, T. Bürgi, A. Baiker, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 (2002) 2667–2672.
- [28] A. Goguet, F. Meunier, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 20240–20246.
- [29] L. Wang, S. Zhang, Y. Liu, *J. Rare Earths*, 26 (2008) 66–70.
- [30] P. Sabatier, J.B. Senderens, *Compte Rendu Acad. Sci.*, 134 (1902) 689.
- [31] F. Chang, T. Hsiao, S. Chung, J. Lo, *Appl. Catal. A*, 164 (1997) 225–236.
- [32] F.-W. Chang, M.-S. Kuo, M.-T. Tsay, M.-C. Hsieh, *Appl. Catal. A*, 247 (2003) 309–320.
- [33] G. Du, S. Lim, Y. Yang, C. Wang, L. Pfefferle, G. Haller, *J. Catal.*, 249 (2007) 370–379.
- [34] J. Sehested, K.E. Larsen, A.L. Kustov, A.M. Frey, T. Johannessen, T. Bligaard, M.P. Andersson, J.K. Nørskov, C.H. Christensen, *Top. Catal.*, 45 (2007) 9–13.
- [35] S.J. Choe, H.J. Kang, S. Kim, S. Park, D.H. Park, D.S. Huh, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 26 (2005) 1682–1688.
- [36] T. Szailer, É. Novák, A. Oszkó, A. Erdőhelyi, *Top. Catal.*, 46 (2007) 79–86.
- [37] K.K. Bando, K. Soga, K. Kunimori, N. Ichikuni, K. Asakura, K. Okabe, H. Kusama, K. Sayama, H. Arakawa, in: "*Advances in Chemical Conversions for Mitigating Carbon Dioxide*", T. Inui, M. Anpo, K. Izui, S. Yanagida, T. Yamaguchi, Hrsg., Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 114, 455–458, Elsevier, Amsterdam (1998).

- [38] J.M. Rynkowski, T. Paryjczak, A. Lewicki, M.I. Szyrkowska, T.P. Maniecki, W.K. Jozwiak, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 71 (2000) 55–64.
- [39] M. Marwood, R. Doepper, A. Renken, *Appl. Catal. A*, 151 (1997) 223–246.
- [40] E. Ramaroson, R. Kieffer, A. Kiennemann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1 (1982) 645–646.
- [41] J.-N. Park, E.W. McFarland, *J. Catal.*, 266 (2009) 92–97.
- [42] N. Yoshida, T. Hattori, E. Komai, T. Wada, *Catal. Letters*, 58 (1999) 119–122.
- [43] T. Riedel, M. Claeys, H. Schulz, G. Schaub, S.-S. Nam, K.-W. Jun, M.-J. Choi, G. Kishan, K.-W. Lee, *Appl. Catal. A*, 186 (1999) 201–213.
- [44] Y. Yao, D. Hildebrandt, D. Glasser, X. Liu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2 (2010) 11061–11066.
- [45] C.G. Visconti, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, R. Zennaro, E. Finocchio, *Appl. Catal. A*, 355 (2009) 61–68.
- [46] T. Riedel, H. Schulz, G. Schaub, K. Jun, J. Hwang, K. Lee, *Top. Catal.*, 26 (2003) 41–54.
- [47] M.E. Dry, *Appl. Catal. A*, 138 (1996) 319–344.
- [48] H. Schulz, *Appl. Catal. A*, 186 (1999) 3–12.
- [49] F. Tilhay, A.C. Roger, G. Pourroy, A. Kiennemann, *Energy & Fuels*, 16 (2002) 1271–1276.
- [50] Y. Zhang, G. Jacobs, D.E. Sparks, M.E. Dry, B.H. Davis, *Catal. Today*, 71 (2002) 411–418.
- [51] H. Schulz, T. Riedel, G. Schaub, *Top. Catal.*, 32 (2005) 117–124.
- [52] P.S. Sai Prasad, J.W. Bae, K.-W. Jun, K.-W. Lee, *Catal. Surv. Asia*, 12 (2008) 170–183.
- [53] S. Lee, J. Kim, W. Cheol, M. Choi, S. Choung, *J. Mol. Catal. A*, 301 (2009) 98–105.
- [54] S.-S. Nam, H. Kim, G. Kishan, M.-J. Choi, K.-W. Lee, *Appl. Catal. A*, 179 (1999) 155–163.
- [55] S.-R. Yan, K.-W. Jun, J.-S. Hong, M.-J. Choi, K.-W. Lee, *Appl. Catal. A*, 194–195 (2000) 63–70.
- [56] R.W. Dorner, D.R. Hardy, F.W. Williams, H.D. Willauer, *Appl. Catal. A*, 373 (2010) 112–121.
- [57] A. Kotarba, A. Barański, S. Hodorowicz, *Catal. Letters*, 67 (2000) 129–134.
- [58] L. Xu, Q. Wang, D. Liang, X. Wang, L. Lin, W. Cui, Y. Xu, *Appl. Catal. A*, 173 (1998) 19–25.
- [59] S.-S. Nam, S.-J. Lee, H. Kim, K.-W. Jun, M.-J. Choi, K.-W. Lee, *Energy Convers. Manag.*, 38 (1997) 397–402.

- [60] T. Herranz, S. Rojas, F.J. Pérez-Alonso, M. Ojeda, P. Terreros, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A*, 311 (2006) 66–75.
- [61] J. Abbott, N.J. Clark, B.G. Baker, *Appl. Catal.*, 26 (1986) 141–153.
- [62] T. Li, Y. Yang, C. Zhang, X. An, H. Wan, Z. Tao, *Fuel*, 86 (2007) 921–928.
- [63] Z. Suo, Y. Kou, J. Niu, W. Zhang, H. Wang, *Appl. Catal. A*, 148 (1997) 301–313.
- [64] K. Jun, S. Lee, M. Choi, K. Lee, American Chemical Society, Symposium on CO<sub>2</sub> Capture, Utilization and Disposal, Orlando, Florida, Herbst 1996, 1411–1414
- [65] A. Rozovskii, G. Lin, *Top. Catal.*, 22 (2003).
- [66] M. Saito, T. Fujitani, I. Takahara, T. Watanabe, M. Takeuchi, Y. Kanai, K. Moriya, T. Kakumoto, *Energy Convers. Manag.*, 36 (1995) 577–580.
- [67] B.. Liaw, Y.. Chen, *Appl. Catal. A*, 206 (2001) 245–256.
- [68] M. Saito, K. Murata, *Catal. Surv. Asia*, 8 (2004) 285–294.
- [69] J. Toyir, P. de la Piscina, J. Llorca, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 4837–4842.
- [70] G. Qi, X. Zheng, J. Fei, Z. Hou, *Catal. Letters*, 72 (2001) 191–196.
- [71] N. Kanoun, M. Astier, G. Pajonk, *Catal. Letters*, 15 (1992) 231–235.
- [72] X.-M. Liu, G.Q. Lu, Z.-F. Yan, J. Beltramini, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42 (2003) 6518–6530.
- [73] I.A. Fisher, A.T. Bell, *J. Catal.*, 237 (1997) 222–237.
- [74] Y. Borodko, G. a. Somorjai, *Appl. Catal. A*, 186 (1999) 355–362.
- [75] T.C. Schilke, I.A. Fisher, A.T. Bell, *J. Catal.*, 184 (1999) 144–156.
- [76] J. Weigel, R. Koeppel, A. Baiker, A. Wokaun, *Langmuir*, 12 (1996) 5319–5329.
- [77] J. Chen, L. Yang, S. Fang, Y. Tang, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 6596–6600.
- [78] Z. Zhou, T. Zeng, Z. Cheng, W. Yuan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2011) 883–890.
- [79] K.S.M. Salih, P. Mamone, G. Dörr, T.O. Bauer, A. Brodyanski, C. Wagner, M. Kopnarski, R.N. Klupp Taylor, S. Demeshko, F. Meyer, V. Schünemann, S. Ernst, L.J. Gooßen, W.R. Thiel, *Chem. Mater.*, 25 (2013) 1430–1435.
- [80] British Standards Institution: "*Determination of the specific surface area of powders – Part 4: Recommendations for methods of determination of metal surface area using gas adsorption*"

- techniques*", BS 4359-4 (1995).
- [81] G. Bergeret, G. Pierre: "*Particle Size and Dispersion Measurements*" in: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Hrsg., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2. Auflage, 738-765, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2008).
  - [82] W.A. Dietz, *J. Chromatogr. Sci.*, 5 (1967) 68–71.
  - [83] J.T. Scanlon, D.E. Willis, *J. Chromatogr. Sci.*, 23 (1985) 333–340.
  - [84] M.E. Dry: "*The Fischer-Tropsch (FT) Synthesis Process*" in: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Hrsg., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2. Auflage, 2965-2994, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2008)
  - [85] N.W. Hurst, S.J. Gentry, J. Alan, B.D. McNicol, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 24 (1982) 233–309.
  - [86] J. Weitkamp, R. Gläser: "*Katalyse*" in: R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz, Hrsg., *Chemische Technik*, Band 1 Methodische Grundlagen, 670–673, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2004)
  - [87] D.S. Maciver, H.H. Tobin, R.T. Barth, *J. Catal.*, 2 (1963) 485–497.
  - [88] J.C. Chaston, *Platin. Met. Rev.*, 19 (1975) 135–140.
  - [89] J. Hagen: "*Technische Katalyse – Eine Einführung*", 98ff, VCH Verlag, Weinheim (1996).
  - [90] J. Hagen: "*Chemiereaktoren - Auslegung und Simulation*", 30ff, 152ff, Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2004).
  - [91] <http://www.finanzen.net/devisen/dollarkurs> (Stand: 15.01.2016).
  - [92] <http://www.finanzen.net/rohstoffe/> (Stand: 15.01.2016).
  - [93] <http://www.lme.com/metals/non-ferrous/> (Stand: 15.01.2016).
  - [94] <http://www.lme.com/metals/minor-metals/> (Stand: 15.01.2016).
  - [95] <http://apps.catalysts.basf.com/apps/eibprices/mp/d> (Stand: 15.01.2016)
  - [96] A.M. Ruppert, B.M. Weckhuysen: "*Active Phase - Support Interactions*" in: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Hrsg., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2. Auflage, 1178-1188, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2008).
  - [97] C.J. Howard, T.M. Sabine, F. Dickson, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 47 (1991) 462–468.
  - [98] M. Sugita, M. Tsuji, M. Abe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63 (1990) 1978–1984.

- [99] A.F. Gualtieri, P. Venturelli, *Am. Mineral.*, 84 (1999) 895–904.
- [100] C.J. Brinker, G.W. Scherer: "*Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*", 42ff, Academic Press, Inc. (1990).
- [101] L. Lutterotti, P. Scardi, *J. Appl. Crystallogr.*, 23 (1990) 246–252.
- [102] R.S. Zhou, R.L. Snyder, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 47 (1991) 617–630.
- [103] F. Schüth, M. Hesse, K.K. Unger: "*Precipitation and Coprecipitation*" in: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Hrsg., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2. Auflage, 100-119, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2008).
- [104] W.C. Conner, J.L. Falconer, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 759–788.
- [105] P.A. Sermon, G.C. Bond, *Catal. Rev.*, 8 (1974) 211–239.
- [106] Y. Ning, Z. Yang, H. Zhao, *Platin. Met. Rev.*, 40 (1996) 80–87.
- [107] P. Jain, V. Dixit, A. Jain, O. Srivastava, J. Huot, *Energies*, 8 (2015) 12546–12556.
- [108] Wang, Lin, Ho, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 180 (2002) 285–291.
- [109] H. Knözinger, E. Taglauer: "*Spreading and Wetting*" in: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Hrsg., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2. Auflage, 555-571, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2008).
- [110] J.J. Chen, E. Ruckenstein, *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 1606–1612.
- [111] C.-P. Hwang, C.-T. Yeh, Q. Zhu, *Catal. Today*, 51 (1999) 93–101.
- [112] C.N. Satterfield, R.T. Hanlon, S.E. Tung, Z.M. Zou, G.C. Papaefthymiou, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 25 (1986) 407–414.
- [113] J.H. Sinfelt, *Adv. Catal.*, 23 (1973) 91–119.



## 10. Anhang

### 10.1 Abkürzungen

ASF	Anderson-Schulz-Flory
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BTX	Benzol, Toluol, Xylole
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy
EtOH	Ethanol
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
ges	Gesamt
GuD	Gas-und-Dampfturbine
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KWS	Kohlenwasserstoffe
LHLT	Layered Hydrous Lithium Titanate
Mt	Megatonne
PtG	Power-to-Gas
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
RWGS	Umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion
SMSI	Strong-Metal-Support-Interaction
SNG	Synthetisches Erdgas
TBOA	Aluminium-tri-sec-butoxid
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion
TTIP	Titantetraisopropoxid
VE	Vollentsalzt
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

## 10.2 Formelzeichen

A	m <sup>2</sup>	Fläche
$\alpha$	-	Kettenwachstumswahrscheinlichkeit
d <sub>n</sub>	-	Relative Gasdichte im Normzustand
$\Delta H_R$	kJ·mol <sup>-1</sup>	Reaktionsenthalpie
EA	kJ·mol <sup>-1</sup>	Aktivierungsenergie
f	-	Stoffspezifischer relativer Korrekturfaktor (GC)
H <sub>S,n</sub>	kWh·m <sup>-3</sup>	Oberer Brennwert im Normzustand
k	-	Geschwindigkeitskoeffizient
k <sub>0</sub>	-	Arrheniusfaktor
$\lambda$	nm	Wellenlänge
m	g	Masse
M	g·mol <sup>-1</sup>	Molare Masse
n	mol	Stoffmenge
$\omega$	-	Massenanteil
p	bar	Druck allgemein
p <sub>R</sub>	bar	Reaktionsdruck
R	J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	Allgemeine Gaskonstante
r <sub>m,eff</sub>	mol·s <sup>-1</sup> ·g <sup>-1</sup>	Effektive Reaktionsgeschwindigkeit
$\rho_n$	kg·m <sup>-3</sup>	Gasdichte im Normzustand
S	-	Selektivität
T	°C	Temperatur allgemein
T <sub>R</sub>	°C	Reaktionstemperatur
V	m <sup>-3</sup>	Volumen
v	-	Stöchiometrischer Faktor
W/F	g·s·mol <sup>-1</sup>	Modifizierte Verweilzeit
W <sub>S,n</sub>	kWh·m <sup>-3</sup>	Oberer Wobbe-Index im Normzustand
X	-	Umsatz
x	-	Stoffmengenanteil
Y	-	Ausbeute
y	-	Massenanteil
$\zeta$	-	Massenverhältnis

## 10.3 Messdaten für die kinetischen Untersuchungen

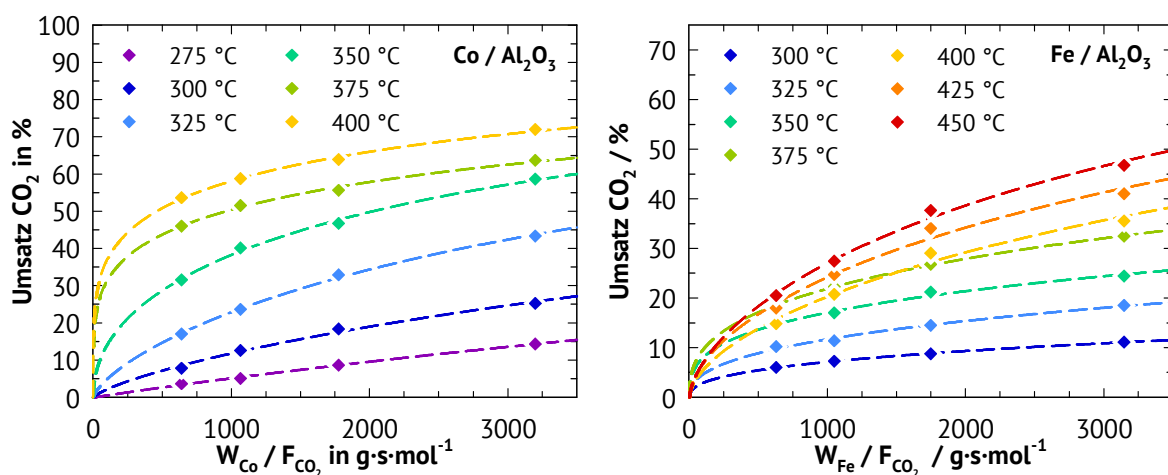


Abbildung 10.1: Anpassung der Parameter in Gleichung 4-1 an die Messdaten zur Hydrierung von Kohlendioxid am cobalthaltigen Katalysator (links) und am eisenhaltigen Katalysator (rechts). Reaktionsbedingungen:  $p = 20$  bar,  $m_{\text{Kat}} = 0,25$  g,  $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 4:1$ .

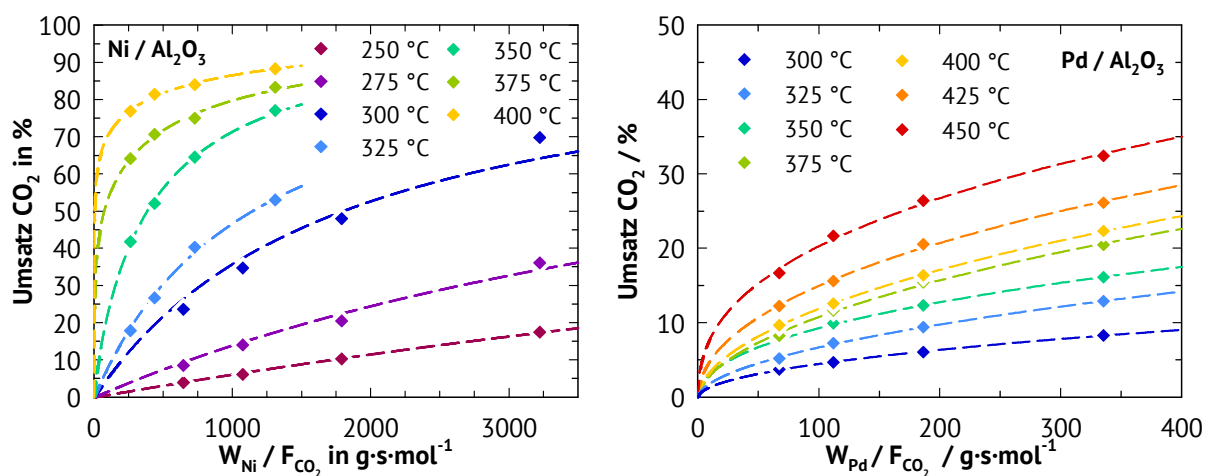


Abbildung 10.2: Anpassung der Parameter in Gleichung 4-1 an die Messdaten zur Hydrierung von Kohlendioxid am nickelhaltigen Katalysator (links) und am palladiumhaltigen Katalysator (rechts). Reaktionsbedingungen:  $p = 20$  bar,  $m_{\text{Ni-Kat}} = 0,25$  g,  $m_{\text{Pd-Kat}} = 0,25$  g,  $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 4:1$ .

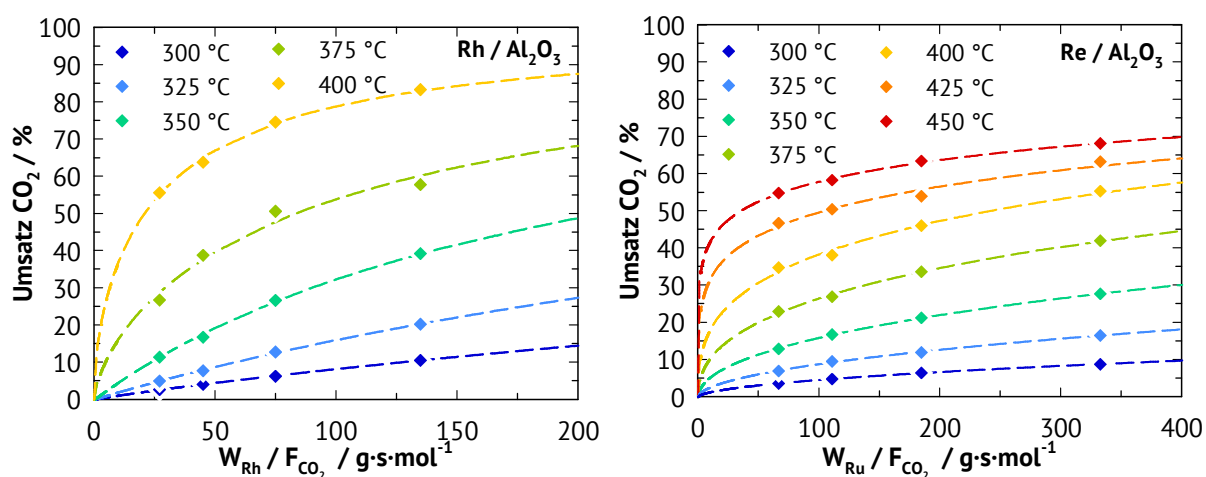


Abbildung 10.3: Anpassung der Parameter in Gleichung 4-1 an die Messdaten zur Hydrierung von Kohlendioxid am platinhaltigen Katalysator (links) und am rheniumhaltigen Katalysator (rechts). Reaktionsbedingungen:  $p = 20 \text{ bar}$ ,  $m_{\text{Pt-Kat}} = 0,25 \text{ g}$ ,  $m_{\text{Re-Kat}} = 0,25 \text{ g}$ ,  $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 4:1$ .

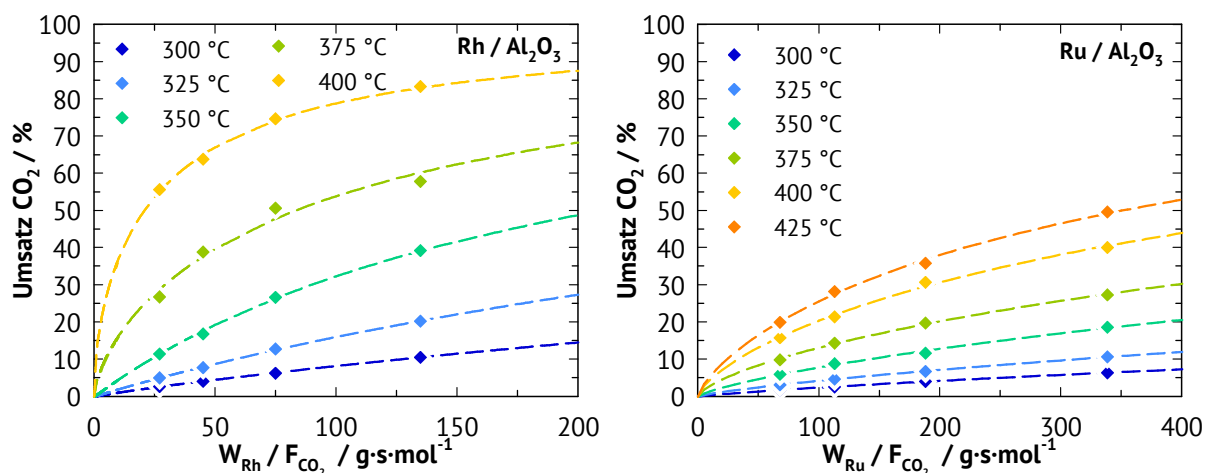


Abbildung 10.4: Anpassung der Parameter in Gleichung 4-1 an die Messdaten zur Hydrierung von Kohlendioxid am rhodiumhaltigen Katalysator (links) und am rutheniumhaltigen Katalysator (rechts). Reaktionsbedingungen:  $p = 20 \text{ bar}$ ,  $m_{\text{Rh-Kat}} = 0,1 \text{ g}$ ,  $m_{\text{Ru-Kat}} = 0,25 \text{ g}$ ,  $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 4:1$ .

## **Lebenslauf**

Christian Georg Günther Wilhelm

### **Doktorarbeit**

10/2009 – 09/2016    Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Technischen Universität Kaiserslautern, im Bereich der Technischen Chemie.

Titel der Dissertation: "Katalytische Hydrierung von Kohlendioxid an Metall-Träger-Katalysatoren in der Gasphase".

### **Studium**

08/2004 – 04/2009    Studium an der Hochschule Mannheim im Studiengang "Chemische Technik" mit dem Abschluss des akad. Grades Diplom-Ingenieur (FH).

1. Praxissemester bei BASF SE in der Abteilung Functional Intermediate Polymers, Titel der Arbeit: "Hydroxyalkylierung von Melamin mit Ethylen-/Propylencarbonat".

2. Praxissemester bei BASF SE in der Abteilung Functional Intermediate Polymers, Titel der Arbeit: "Lagerstabilität von melaminhaltigen Formaldehydleimen hinsichtlich thixotroper Eigenschaften".

Diplomarbeit bei BASF SE in der Abteilung Process Development & Testing, Titel der Arbeit: "Kontinuierliche Emulgierung und kontinuierliche Polymerisation in Miniemulsion".

### **Auszeichnung**

10/2015                Best Poster Award, DGMK International Conference in Dresden.

### **Schulbildung**

07/2000 – 07/2003    Besuch des Technischen Gymnasiums Neustadt a.d. Weinstr. mit dem Abschluss der Allgemeinen Hochschulreife.

07/1994 – 06/2000    Besuch der Sophie-Scholl-Realschule Haßloch.

06/1990 – 06/1994    Grundschule in Meckenheim / Pfalz